

Elektronenbeugungs- und Photoemissionsstudien an magnetischen und optischen Funktionsschichten

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte
Dissertation

von
Andreas Borgschulte
aus Lippstadt

1. Referent: Prof. Dr. Joachim Schoenes

2. Referent: Prof. Dr. Hartmut Zabel

eingereicht am 16.09.2002

mündliche Prüfung (Disputation) am 19.12.2002

Druckjahr 2003

VORABVERÖFFENTLICHUNGEN DER DISSERTATION

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in den folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen in referierten Zeitschriften

- A. Borgschulte, F. J. Niebur, D. Menzel, J. Schoenes, *Angle-resolved ultraviolet photoemission investigation on the ferromagnetic $MnPt_3$* , Phys. Rev. B **62**, 7824 (2000)
- A. Borgschulte, M. Rode, A. Jacob, J. Schoenes, *Alloy formation of Y with Pd investigated by photoemission and electron diffraction*, J. Appl. Phys. **90**, 1147 (2001)
- A. Jacob, A. Borgschulte, J. Schoenes, *Epitaxial yttrium growth mode on $BaF_2(111)$ and $CaF_2(111)$* , Thin Solid Films **414**, 39 (2002)
- A. Borgschulte, D. Zur, D. Menzel, J. Schoenes, P. M. Oppeneer, *Effects of the stoichiometry and chemical order on the electronic structure and magnetic properties of Cr-Pt alloys probed by angular resolved photoemission*, Phys. Rev. B **66**, 144421 (2002)
- A. Borgschulte, S. Weber, J. Schoenes, *Interfacial reaction during the epitaxial growth of yttrium on $CaF_2(111)$* , zu veröffentlichen in Appl. Phys. Lett.

Tagungsbeiträge

- A. Borgschulte, D. Menzel, F. J. Niebur, J. Schoenes, *Crystalline and electronic structure of (001) and (111) surfaces of T_xPt_{1-x} alloys ($T = Mn, Cr$)*, 18th General Conference of the Condensed Matter Division of the European Physical Society, Montreux (CH), 2000
- A. Borgschulte, D. Menzel, M. Broschwitz, M. Rode, U. Barkow, and J. Schoenes, *ARUPS study of Mn-Bi surface alloys*, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Regensburg, 2000

-
- A. Borgschulte, M. Rode, A. Jacob, J. Schoenes, *Alloy formation of Y with Pd investigated by photoemission and electron diffraction experiments*, 6th TMR workshop on 'Switchable Metal-Hydride Films', Ellecom, The Netherlands, 2000
 - A. Borgschulte, D. Zur, D. Menzel, K. Dettmer, A.-M. Carsteanu und J. Schoenes, *Bestimmung der Oberflächenordnung von epitaktischen CrPt₃-Filmen*, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Hamburg, 2001
 - A. Borgschulte, *Spinintegrierte Photoemission - Erfolge und Versagen an den Beispielen CrPt₃, MnPt₃ und MnBi*, Vortragsreihe im Gruppenseminar des Instituts für Experimentalphysik, FU Berlin, 2001
 - A. Borgschulte, A. Jacob, J. Schoenes, *Growth of Y and Bi on CaF₂ and BaF₂ - model systems for the growth of metals on ionic crystals*, 8th TMR workshop on 'Switchable Metal-Hydride Films', Fludir, Island, 2001
 - A. Borgschulte, S. Weber, L. Bizdoaca und J. Schoenes, *Yttrium on CaF₂ and BaF₂ - model systems for the growth of metals on ionic crystals*, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Regensburg, 2002
 - A. Borgschulte, S. Weber, D. Zur, J. Schoenes, *Oxide formation of epitaxial Europium films*, 9th TMR workshop on 'Switchable Metal-Hydride Films', Mallorca, Spain, 2002

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung	8
2. Magnetismus und die elektronische Struktur von Übergangsmetallen	11
2.1 Einleitung	11
2.2 Relativistische Beschreibung	11
2.3 Stoner-Wolfahrt-Modell	14
2.4 Spin- und Bahnmoment in itineranten Systemen	16
2.5 Bandstruktur = Symmetrie + Bindung	17
3. <i>In-situ</i> Charakterisierung epitaktischer Schichten	23
3.1 RHEED-Charakterisierung	23
3.1.1 Standard-Interpretation von RHEED-Beugungsbildern	24
3.1.2 Das Problem der Intensitätsberechnung: Kinematische Streutheorie und quasikinematische Erweiterung	26
3.1.3 RHEED-Oszillationen	29
3.2 Photoelektronenspektroskopie	30
3.2.1 Das 'Drei-Stufen'-Modell der Photoemission	32
3.2.2 Winkelintegrierte Photoemission und Photoionisationswahrscheinlichkeit	34
3.2.3 Modernere Interpretation der Photoemission	35
3.3 Augerelektronenspektroskopie	37
4. Herstellung epitaktischer Schichten	40
4.1 Grenzschrift und Orientierung	40
4.2 Atomare Prozesse auf einkristallinen Oberflächen	42
4.3 Kristallwachstumsmoden	44
4.4 Experimenteller Aufbau	45
4.4.1 Effusionsquellen	47
4.4.2 Elektronenstrahlverdampfer	49

4.4.3	Schichtdickenmessgerät	49
4.5	Übersicht über die hergestellten Schichtsysteme	49
5.	Morphologie und Magnetismus von Mangan-Wismut-Filmen	54
5.1	Präparation von MnBi- <i>Clustern</i>	57
5.2	Segregation an Oberflächen	57
5.3	Zusammenhang Magnetismus - Morphologie	60
6.	Elektronische und magnetische Struktur von Übergangsmetall-Platin-Legierungen	62
6.1	Allgemeine Materialeigenschaften der T_xPt_{1-x} -Legierungen	64
6.2	Epitaktisches Wachstum von $CrPt_3$	66
6.2.1	Wachstumskinetik der Homoepitaxie von $CrPt_3$	68
6.2.2	Kinetik der Überstrukturordnung	72
6.2.3	Die ordnungsabhängige Morphologie	75
6.3	Strain und Magnetisierung	76
6.4	Elektronische Struktur und Magnetismus von T_xPt_{1-x} -Legierungen	80
6.4.1	Magnetismus und elektronische Struktur von $MnPt_3$	83
6.4.2	Elektronische Struktur und Magnetismus von $CrPt_3$	88
6.4.3	Photoemission mit Synchrotronstrahlung	92
6.4.4	Abhängigkeit der elektronischen Struktur von der chemischen Ordnung in $CrPt_3$	98
7.	Wachstum von schaltbaren Spiegeln	101
7.1	Metall-Isolatorübergang bei Seltenen Erdhydriden	103
7.2	Wachstum von Seltenen Erden auf Isolatoren	105
7.2.1	Wachstum von Yttrium auf $BaF_2(111)$	106
7.2.2	Wachstum von Yttrium auf $CaF_2(111)$	107
7.2.3	Metallische Filme auf Ionenkristallen: Das Elektronegativitäts- konzept	112
7.2.4	Augerelektronenspektroskopie an der Y/ CaF_2 -Grenzfläche	114
7.2.5	Wachstum von Europium auf CaF_2	115
7.3	Oxidationsverhalten von Yttrium und Europium	116
7.3.1	Oxidation von Yttrium	117
7.3.2	Oxidation von Europium	118
7.3.3	Elektronische Struktur von Europiumoxiden	120
7.4	Charakterisierung der Aktivierungsschicht aus Pd	124

7.4.1	Charakterisierung der Palladiumdeckschicht auf epitaktischen Yttriumfilmen	125
7.4.2	Elektronische Struktur von Y-Pd-Legierungen	127
7.4.3	Selektive Oxidation von Y-Pd-Legierungen	130
7.4.4	Möglichkeiten zur Unterdrückung der Grenzflächeninterdiffusion	131
8.	Zusammenfassung	133
9.	Anhang	137
9.1	Experimentelle Aspekte zur RHEED-Charakterisierung	137
9.2	Experimentelle Aspekte der Elektronenspektroskopie	138
9.3	Datensammlung AES	140
9.4	Kalibriervorschrift für die quantitative AES-Analyse	148
9.5	Experimentelle Bestimmung der Anisotropiekonstanten	149
	Literaturverzeichnis	150
	Danksagung	162
	Liste wissenschaftlicher Veröffentlichungen	164

1. EINLEITUNG

Als Albert Einstein im Jahre 1905 seine Vorstellung veröffentlichte, wie Elektronen und Licht miteinander reagieren, schaffte er im Prinzip die Theorie für die sogenannte Photoemissionsspektroskopie, die sich heute zu einem Standardwerkzeug in der Festkörperphysik durchgesetzt hat. Bis zum heutigen Stand der Technik mussten jedoch noch viele kleinere und größere Probleme gelöst werden, deren Lösung u.a. mit weiteren Nobelpreisen belohnt wurde. Am Anfang dieser Entwicklung stand dabei nicht mehr als wissenschaftliche Neugier und das Ziel, die Natur zu verstehen.

Die Neugier des Menschen und sein Drang, die Natur zu erforschen, waren immer auch die treibenden Kräfte für die Entwicklung von Technik. Der technische Fortschritt hat die Welt in vielfältiger Weise dramatisch verändert. Eine der wichtigsten Entwicklungen des 20./21. Jahrhunderts ist dabei die Computertechnologie, man spricht oft auch vom Informationszeitalter.

Die Verarbeitung von Information kann als eine der Schlüsseltechnologien der Zukunft angesehen werden. Neben der Verteilung (Datennetze) und Entschlüsselung (Berechnung) ist die Speicherung von Daten eines der zentralen Probleme. Die Forderung nach immer höheren Speicherdichten ist dabei eine Frage nach immer kleineren Strukturen. Die rasante Entwicklung der Miniaturisierung ist mittlerweile an einem Punkt angelangt, an dem physikalische Gesetze gelten, die alltäglichen Erfahrungen widersprechen. Neben der Technologie, solche Strukturen zu erzeugen (Nanotechnologie), spielen die verwendeten Materialien und deren physikalischen Eigenschaften eine immer größere Rolle.

Der technische Fortschritt hat jedoch auch zu Entwicklungen geführt, die Mensch und Natur bedrohen. Es muss daher unser aller Bestreben sein, heute Vorsorge für eine lebensfähige Welt von morgen zu treffen. Wahrscheinlich ist der steigende Energiebedarf einer der wichtigsten Probleme der Zukunft. Ein zur Lösung vielversprechender Ansatz ist die Wasserstofftechnologie, die neben der Energieerzeugung (z.B. Brennstoffzellen) auch Lösungen zur Energieeinsparung bereithält. Durch die Verwendung von Scheiben, die bei Bedarf metallisch oder durchsichtig sind, kann eine große Energieeinsparung durch eine reduzierte Heizleistung im Winter und eine reduzierte Kühlleistung im Sommer erreicht werden. Dass bei der Speicherung von Wasserstoff und bei dem Schalten einer metallischen (Fenster-) Beschichtung die gleichen physikalischen Vorgänge ablaufen zeigt, wie vielfältig physikalische Erkenntnisse im Alltag zur Anwendung gebracht werden können. Die technischen Probleme, die bei diesen Anwendungen auftreten, sind in der Mehrzahl Materialprobleme. Die Erforschung der physikalischen Prozesse kann hier entscheidend zur Problemlösung beitragen.

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit den magnetischen und elektronischen Eigenschaften von Materialien, die als potentielle Kandidaten für die Verwendung als magnetische oder magneto-optische Datenspeichermedien gehandelt werden. Sowohl die magnetischen als auch elektronischen Eigenschaften hängen entscheidend von der mikroskopischen und makroskopischen Struktur ab. Um die Regeln dieses Zusammenspiels zu entschlüsseln, werden unter definierten Bedingungen Materialien hergestellt und deren atomarer und struktureller Aufbau analysiert. Die Molekularstrahlepitaxie stellt dabei das wichtigste Verfahren dar, um der Anforderung nach einer möglichst reproduzierbaren Herstellung gerecht zu werden. Die Methode wurde in den letzten drei Jahrzehnten zu einem intensiv verwendeten Verfahren entwickelt, Schichtsysteme aus Halbleitern, Metallen oder Isolatoren herzustellen und *in-situ* zu charakterisieren. Die Beugung hochenergetischer Elektronen unter streifendem Einfall stellt die Methode der Wahl dar, diese Schichten während des Wachstums (*'in-situ'*) strukturell zu untersuchen. Es ist mit Hilfe der Molekularstrahlepitaxie möglich, Schichten mit unterschiedlicher Zusammensetzung und kristallinem Aufbau zu produzieren. Das Wachstum in einer Ultrahochvakuumumgebung gewährleistet die Erzeugung hochreiner Schichten, ist aber auch gleichzeitig die Bedingung für die in dieser Arbeit verwendete Photoemissionsspektroskopie. Mit Hilfe dieser *in-situ*-Analysemethode und ihren verwandten Methoden lassen sich die Schichten auf ihre Zusammensetzung und sogar elektronische Struktur hin untersuchen. Zusammen mit *ex-situ* durchgeführten Magnetisierungsmessungen und der Bestimmung magneto-optischer Eigenschaften können so physikalische Zusammenhänge zwischen Materialparametern und Magnetismus gewonnen werden.

Der erste Abschnitt behandelt das klassische magneto-optische Material MnBi. MnBi ist schon seit langem als ferromagnetisches Material mit außergewöhnlichen Eigenschaften, aber auch mit besonderen Schwierigkeiten beim Herstellungsprozess bekannt. Es ist bis heute nicht klar, welche dieser Eigenschaften intrinsisch sind oder durch die makroskopische Struktur hervorgerufen werden. Der vielleicht interessantesten Eigenschaft von MnBi, der temperaturabhängigen Anisotropie, wird das temperaturabhängige Segregationsverhalten der Legierung gegenübergestellt.

Das zweite magnetische Materialsystem, die Platinlegierungen mit den Übergangsmetallen (T) Chrom und Mangan, wird genauer untersucht. Auch die Platin/Übergangsmetallegierungen werden als mögliche Medien für die magneto-optische Datenspeicherung gehandelt. Zunächst wird das epitaktische Wachstum der TPt₃-Legierungen analysiert. Es ist möglich, einkristalline Schichten mit definierter chemische Ordnung und Zusammensetzung herzustellen. Die gute Kristallinität der Cr-Pt und Mn-Pt-Oberflächen macht winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopiemessungen möglich, aus denen Erkenntnisse zur elektronischen Struktur gewonnen werden. Die Photoemissionsdaten werden mit magnetischen Eigenschaften korreliert und liefern so direkte Hinweise auf den itineranten Charakter des Magnetismus in diesen Legierungen.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Präparation von schaltbaren Spiegeln. Stark elektropositive Metalle, wie z.B. die Seltenen Erden, Yttrium, aber auch Magnesium, reagieren mit Wasserstoff. Bei vollständiger Abgabe oder Bindung der Metallelektronen an den Wasserstoff wird die Verbindung isolierend. Da

die Bindungsenthalpie relativ klein ist, kann dieser chemische Prozess durch äußere Bedingungen reversibel umgekehrt werden. Bringt man ein solches Metall(hydrid) auf ein optisch durchsichtiges Substrat, hat man einen schaltbaren Spiegel erzeugt. Der zugrundeliegende Metall-Isolatorübergang ist schon seit 1957 bekannt, zur Anwendung konnte er jedoch erst gebracht werden, als die Metalle in Form von Schichtsystemen auf ein Substrat gebracht wurden. Massive Metallproben zerfallen beim Hydrieren, da die große Volumenausdehnung das metallische Gefüge zerreißt. Eine Bindung an das Substrat verhindert dies bei einem dünnen Film. Trotzdem müssen die großen Spannungen über komplizierte Versetzungsstrukturen in der Schicht abgeleitet werden. Auch eine einfache Metall(hydrid)schicht lässt sich noch nicht reversibel schalten, da das viel stärkere Oxidationsmittel Sauerstoff in der Umgebung die Oberfläche des reaktiven Metalls passiviert oder sogar die Schicht zerstört. Empirische Versuche ergaben, dass eine Mindestdicke von Palladium, einem Edelmetall mit katalytischen Eigenschaften, nötig ist, um eine Yttriumschicht innerhalb von Sekunden mit Wasserstoff zu beladen. Die obigen schon diskutierten Möglichkeiten der Molekularstrahlepitaxie machen diese zu einem idealen Verfahren, solche Schichtsysteme zu erzeugen, aber auch zu charakterisieren. So kann die Bildung von Versetzungsstrukturen in der Schicht *in-situ* während des Wachstums verfolgt werden. Die Wechselwirkungen des Films mit Substrat und Deckschicht können untersucht werden. Die Photoemission ist dabei aufgrund ihrer Oberflächenempfindlichkeit ein ideales Analyseinstrument, die katalytische Wirkung von Oberflächen zu untersuchen.

2. MAGNETISMUS UND DIE ELEKTRONISCHE STRUKTUR VON ÜBERGANGSMETALLEN

2.1 Einleitung

Ferromagnetismus ist im Festkörper eher die Ausnahme. Der Grund dafür ist, dass durch Parallelstellung der Spins zwar Austauschenergie gewonnen wird, andererseits aber die kinetische Energie stark ansteigen kann. Dies ist eine direkte Folge der Delokalisierung der Valenzelektronen und kann am Modell freier Elektronen leicht diskutiert werden (aus [1]). Im unmagnetischen Fall sind alle Zustände \vec{k} innerhalb einer Fermikugel vom Radius k_F doppelt besetzt. Daraus ergibt sich $k_F = \sqrt[3]{3\pi^2 n}$, wobei $n = \frac{N}{V}$ die Elektronendichte bezeichnet. Die kinetische Energie ist dann: $E_{kin} = N \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2$. Im ferromagnetischen Fall mit vollständiger Spinpolarisation ist jeder Zustand nur einfach besetzt, das Volumen der Fermikugel ist doppelt so groß, k_F wächst um einen Faktor $\sqrt[3]{2}$ und die kinetische Energie um einen Faktor $2^{2/3} = 1.587\dots$. Diese starke Zunahme kann durch die gewonnene Austauschenergie nicht kompensiert werden, so dass vollständig delokalisierte Elektronen keine Tendenz zum Magnetismus zeigen. Daher ist die Berücksichtigung der realen elektronischen Struktur unabdingbar, um das Auftreten eines itineranten Ferromagnetismus erklären zu können. In 3d-Übergangsmetallen ist die hohe Zustandsdichte am Fermilevel, welche nicht durch ein freies Elektronenmodell erklärt werden kann, und die große Austauschspaltung die Ursache für den Ferromagnetismus. Leider können nicht alle magnetischen Eigenschaften mittels dieses Stoner-Wolfahrt-Modells beschrieben werden. Daher soll im nächsten Abschnitt eine sehr allgemeine Theorie der Bandstruktur diskutiert werden, aus der u.a. das Stoner-Wolfahrt-Modell hergeleitet wird. Ein Nebenprodukt ist die qualitative Diskussion der Bandstruktur von 3d-Metallen und ihrer Anwendung auf einige physikalische Eigenschaften von 3d-Metalloberflächen.

2.2 Relativistische Beschreibung

Das Phänomen des Ferromagnetismus ist eine Konsequenz aus der Tatsache, dass Elektronen einen Spin besitzen und dem Ausschließungsprinzip gehorchen. Diese Eigenschaften haben ihren Ursprung in der Relativitätstheorie, können vereinfacht jedoch als empirische Parameter (z.B. Spinquantenzahl, Austauschintegral etc.) in die nicht-relativistische Quantenmechanik eingehen. Diese nicht-relativistische Theorie, in welcher i.a. die elektronischen Wechselwirkungen nicht von der Richtung der Spins

abhängen, ergibt zufriedenstellende Ergebnisse vieler aber nicht aller Aspekte des Ferromagnetismus. Ein wichtiger Aspekt ist z.B. die magneto-kristalline Anisotropie. Da in der nicht-relativistischen Theorie die Spinquantisierung richtungsunabhängig ist, existiert hier keine leichte Richtung der Magnetisierung [2].

Eine vollständige *ab initio* Theorie des Ferromagnetismus muss daher auf einer relativistischen Beschreibung der Elektronen beruhen, d.h. auf der Dirac-Gleichung. Diese lautet für ein freies Elektron [2, 13]

$$(E + m_0c^2)\psi = \left[-\vec{\alpha}(c\hat{p} + e\vec{A}) - \vec{\beta}m_0c^2 - e\phi \right] \psi. \quad (2.1)$$

$\vec{\alpha}$ ist ein Vierkomponentenspinor ($|\alpha| = \text{Feinstrukturkonstante}$), $\vec{\beta}$ die Dirac Spinmatrix ($|\beta| = \frac{v}{c}$, c die Lichtgeschwindigkeit), \hat{p} ist der Impulsoperator, m_0 die Elektronenmasse. E ist der Eigenwert zur Wellenfunktion ψ des Elektrons. \vec{A} beschreibt das äußere, auf das Elektron wirkende Vektorpotential, ϕ das elektrostatische Potential. Diese Gleichung muss nun auf ein Vielteilchensystem (mit N -Elektronen) angewendet werden, was sich nur mit Hilfe von Näherungen lösen lässt. In der Einteilchen-Bandstrukturbeschreibung spürt ein Elektron die Anwesenheit der $N - 1$ anderen Elektronen wie ein gemitteltes effektives Potential. Die Elektronen selbst werden durch ein Dichtefunktional $n(\vec{r})$ (\simeq Elektronendichte) beschrieben, daher die Bezeichnung LDA (*local density approximation*). Austauschkorrelationen sind vom Betrag her in dem effektiven Potential enthalten, gleichzeitig muss für jedes Orbital i (bzw. Band) das Pauliprinzip erhalten bleiben (d.h. Auffüllen der Bandstruktur bis E_F).

Im Dichtefunktional-Formalismus (Kohn-Sham-Gleichung) wird damit aus Gleichung (2.1) (ohne Herleitung, einen Überblick geben [1, 2], Originalarbeiten sind [3, 4, 5, 6]):

$$(E_i + m_0c^2)\psi_i = \left[-\vec{\alpha}(c \cdot \hat{p} + e\vec{A}_{eff}) - e\sigma' \cdot \vec{B}_{eff} - \beta m_0c^2 - e\phi_{eff} \right] \psi_i, \quad (2.2)$$

Dabei ist E_i der Eigenwert zum Orbital i mit der Wellenfunktion ψ_i , σ' der Vektor der diagonalen Dirac Spinmatrizen. ϕ_{eff} ist das effektive elektrostatische Eielektronenpotential

$$\phi_{eff} = \phi_{ext} + e \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + \frac{1}{e} \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\vec{r})}$$

mit externen, dem Hartree- und Austauschpotential. \vec{A}_{eff} ist ein effektives Vektorpotential:

$$\vec{A}_{eff} = \vec{A}_{ext} + \int \frac{\vec{J}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + \frac{1}{e} \frac{\delta E_{xc}}{\delta \vec{J}(\vec{r})}$$

\vec{B}_{eff} ist die effektive magnetische Induktion:

$$\vec{B}_{eff} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \vec{m}(\vec{r})},$$

die ausschließlich mit dem Spin wechselwirkt. Die relativistische Austauschkorrelation E_{xc} ist ein Funktional der Elektronendichte $n(\vec{r})$, des Spinmoments $\vec{m}(\vec{r})$ und

des Stroms $\vec{J}(\vec{r})$. Für kleine $e\phi_{eff}$ kann Gleichung (2.2) auf die sogenannte Pauli-Gleichung

$$\left\{ \frac{1}{2}\hat{p}^2 - \phi_{eff} + \frac{1}{2}(\vec{B}_{eff} \cdot \sigma') + \frac{\alpha^2}{4} \left[(\nabla\phi_{eff} \cdot \nabla) - \frac{\hat{p}^4}{2} \right] + \frac{\alpha^2}{4} [(\nabla\phi_{eff} \times \hat{p}) \cdot \sigma'] + \frac{1}{2}(\nabla \times \vec{A}_{eff} \cdot \sigma) + (\vec{A}_{eff} \cdot \hat{p}) \right\} \psi_i = E_i \psi_i \quad (2.3)$$

reduziert werden (für das korrespondierende Kohn-Sham Orbital i). Möchte man die Eigenfunktionen durch Wellenfunktionen für *Spin up* und *Spin down* (=Majoritäts/Minoritäts-) Elektronen (ψ_+ , ψ_-) beschreiben, so kann man die ersten drei Terme in Gleichung (2.3) umschreiben in [2]

$$\begin{aligned} \left[\frac{1}{2}\hat{p}^2 - \phi_{eff} + \frac{1}{2}B_{eff} \right] \psi_+ &= E_+ \psi_+ \\ \left[\frac{1}{2}\hat{p}^2 - \phi_{eff} - \frac{1}{2}B_{eff} \right] \psi_- &= E_- \psi_- \end{aligned} \quad (2.4)$$

Dabei wurde angenommen, dass die effektive Induktion nur in z-Richtung wirkt:

$$\vec{B}_{eff} \cdot \sigma' = 0 + 0 + \begin{pmatrix} B_{eff} & 0 \\ 0 & -B_{eff} \end{pmatrix}$$

(vergleiche W. Nolting [13], Bd. 2, S. 56 ff). Mit

$$n = n_+ + n_- \quad \text{und} \quad m = \frac{1}{2}(n_+ - n_-) \quad (2.5)$$

erhält man eine Austauschspaltung I

$$I = \delta E_{xc} / \delta n_- + \delta E_{xc} / \delta n_+. \quad (2.6)$$

Damit sind die ersten drei Terme von (2.3) gerade die der spinpolarisierten, nicht-relativistischen Kohn-Sham-Gleichung mit der Einschränkung, dass E_{xc} relativistische Korrekturen innehat. Die Terme proportional zu α^2 in (2.3) sind die sogenannten Darwin-Korrekturen. Das resultierende magnetische Moment wird hauptsächlich aufgrund des $B_{eff} \cdot \sigma'$ Terms hervorgerufen. Berücksichtigt man jedoch nur diesen (wie in (2.4)), so sind \vec{L} und \vec{S} gute Quantenzahlen des Systems; insbesondere hängt die totale Energie nicht von der Richtung des Spins ab, da B_{eff} nur an den Spin und nicht an das Bahnmoment koppelt. Dies wird durch den ersten Term in der zweiten Reihe von (2.3) berücksichtigt. Dieser lässt sich mit $\vec{S} = \frac{\hbar}{2}\sigma'$ und der Annahme eines kugelsymmetrischen Potentials $\nabla\phi = \frac{1}{r}\frac{d\phi}{dr}\vec{r}$ umschreiben in:

$$\frac{\alpha^2}{4}(\nabla\phi \times \hat{p}) \cdot \sigma' = \frac{\alpha^2}{4} \left(\frac{1}{r} \frac{d\phi}{dr} \cdot \underbrace{\vec{r} \times \hat{p}}_{=\vec{L}} \right) \cdot \sigma' = \xi(\vec{L} \cdot \vec{S})$$

Wird dieser Term mit einbezogen, sind \vec{L} und \vec{S} nicht mehr unabhängig voneinander (daher Spin-Bahn-Kopplung) und die Energie des Gesamtsystems hängt von

der Richtung der Spinquantisierung ab. Daher ist die Spin-Bahn-Kopplung und insbesondere die Spin-Bahnkopplungskonstante ξ die primäre Ursache der magnetokristallinen Anisotropie. Eine zweite wichtige Konsequenz ist die Kopplung des Lichts an die Magnetisierung, der sogenannte magneto-optische Effekt. Photonen ändern nur die Bahnquantenzahl des Systems (Dipolauswahlregel: $\Delta l = \pm 1$), die Kopplung des Bahndrehmoments an den Spin führt daher zu Magnetfeld-abhängigen optischen Konstanten des Materials, dem sogenannten Faraday- bzw. Kerreffekt.

Die letzten beiden Terme von (2.3) beschreiben die Physik eines 'echten' Magnetfeldes, d.h. \vec{A}_{eff} resultiert nicht nur aus dem äußeren Feld, sondern auch von dem Dipolfeld, welches von den Spinnmomenten induziert wird. Auch diese Wechselwirkung wird üblicherweise phänomenologisch über die Formanisotropie beschrieben. Darüberhinaus wird angenommen, dass \vec{A}_{ext} null ist; dieser Term beschreibt die Bildung von Landauniveaus (bedeutend z.B. in Halbleitern).

2.3 Stoner-Wolfahrt-Modell

Die früheste mikroskopische Theorie des Magnetismus ist das Heisenbergmodell. Es ermöglicht immerhin die Beschreibung des Magnetismus auch bei endlichen Temperaturen mit der Möglichkeit der Implementation von Anisotropieenergien [2]. Das Modell basiert jedoch auf der Vorstellung von wechselwirkenden lokalisierten Spins, was nicht der fundamentale Mechanismus in 3d-Übergangsmetallen und ihrer Legierungen aufgrund deren itineranten Bandelektronen sein kann. Für diese Materialien entwickelten Stoner und Wolfahrt eine relativ einfache Theorie, welche hier aus den vereinfachten Kohn-Sham-Gleichungen (2.4) hergeleitet werden soll. Ausgangspunkt ist (2.4) ohne Spin-Bahn-Kopplung:

$$\left[\frac{1}{2} \hat{p}^2 - \phi_{eff}^{nonmag} \mp \frac{1}{2} \frac{\delta E_{xc}}{\delta m} \right] \psi_{\pm} = E_{\pm} \psi_{\pm}$$

Im Stoner-Modell wird angenommen, dass $\frac{\delta E_{xc}}{\delta n_{\pm}} = \frac{1}{2} \frac{\delta E_{xc}}{\delta m}$ von einer gemittelten Magnetisierung M abhängt, d.h. dass

$$\frac{\delta E_{xc}}{\delta n_{\pm}} = \mp \frac{1}{2} IM \quad \text{mit} \quad M = \int_{V_{Atom}} \vec{m}(\vec{r}) \cdot d\vec{r}. \quad (2.7)$$

I bekommt den Namen Stoner-Austauschintegral. Man erhält für die Eigenwerte $E_{\pm} = E_0 \mp \frac{1}{2} IM$ und für die spinaufgelösten Zustandsdichten $n^{\pm}(E) = n^0(E \pm \frac{1}{2} IM)$ mit dem unmagnetischen Anteil der Zustandsdichte n^0 . Sowohl N als auch die totale Magnetisierung M wird aus der Integration über alle besetzten Zustände berechnet:

$$N = \int_{-\infty}^{E_F} \left[n^0(E + \frac{1}{2} IM) + n^0(E - \frac{1}{2} IM) \right] dE \quad (2.8)$$

$$M = \int_{-\infty}^{E_F} \left[n^0(E + \frac{1}{2} IM) - n^0(E - \frac{1}{2} IM) \right] dE \quad (2.9)$$

Die Gesamtzahl an Elektronen N ist konstant, wohingegen M in Gleichung (2.9) eine Funktion von E_F ist:

$$M = F(M) \quad \text{mit} \quad F(M) = \int_{-\infty}^{E_F} \left[n^0(E + \frac{1}{2}IM) - n^0(E - \frac{1}{2}IM) \right] dE, \quad (2.10)$$

welche die drei Lösungen $M = \pm M_S$ und $M = 0$ hat. Die letzte Lösung ist nicht stabil [2]. Die Ableitung von (2.10) ist:

$$F'(M) = \frac{I}{2} \left[n^0(E_F + \frac{1}{2}IM) + n^0(E_F - \frac{1}{2}IM) \right] + \left[n^0(E_F + \frac{1}{2}IM) - n^0(E_F - \frac{1}{2}IM) \right] \frac{dE_F}{dM} \quad (2.11)$$

Eine hinreichende Bedingung für Ferromagnetismus (d.h. $M \neq 0$) ist $F'(0) > 0$, aus welchem sofort das sogenannte Stoner-Kriterium folgt:

$$I \cdot n^0(E_F) > 1 \quad (2.12)$$

Das Stoner-Wolfahrt-Modell beschreibt korrekt das Auftreten eines Ferromagnetismus der 3d-Metalle und des Paramagnetismus der 4d und 5d-Metalle [1]. Am Bei-

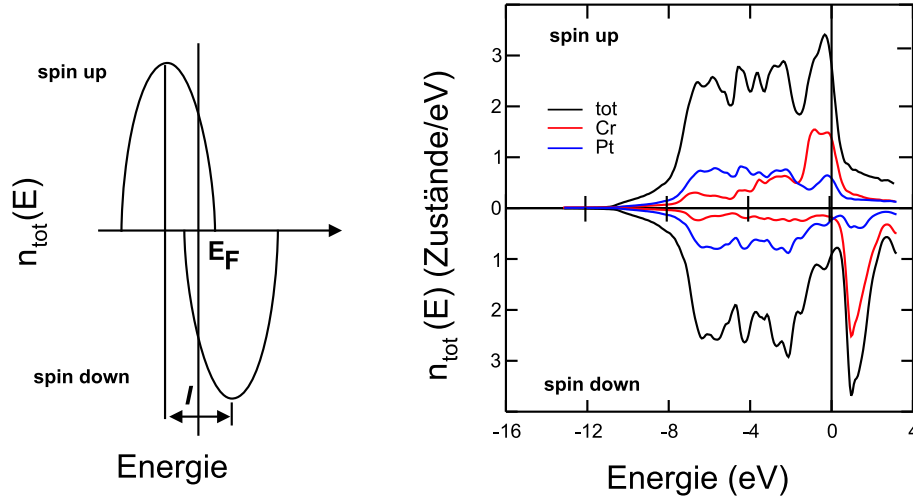


Fig. 2.1: Skizze der DOS im Stoner-Modell (links) und eine SPR-KKR-Rechnung von CrPt_3 (rechts) [7].

spiel der iso-elektronischen Serie Ni-Pd-Pt, für die die Austauschintegrale in etwa gleich sind, lässt sich dies verdeutlichen. Die Bandbreite steigt von Ni zu Pt an, was zu $I \cdot n^0(E_F) > 1$ für Ni (d.h. Ferromagnetismus), aber zu $I \cdot n^0(E_F) < 1$ (d.h. Paramagnetismus) für Pd und Pt führt.

Das Stoner-Modell ist eine sehr grobe Vereinfachung der Realität. Zur Verdeutlichung ist die spinaufgelöste Zustandsdichte im Stoner-Modell neben der aus einer genaueren Beschreibung mittels SPR-KKR-Rechnungen gewonnenen Zustandsdichte eines realen Systems (CrPt_3) in Abbildung 2.1 gezeigt. Man erkennt, dass die Minoritäts- bzw. Majoritätszustände nicht nur um I verschoben sind, sondern dass ihre

Verteilung unterschiedlich sein kann. Darüberhinaus können verschiedene Zustände unterschiedliche Austauschkopplungen spüren (siehe Abbildung 2.1). Im Fall von CrPt_3 koppeln die Cr-Zustände ferromagnetisch, die Pt-Zustände hingegen antiparallel zur Gesamtmagnetisierung. Für eine weitere Diskussion sei hier auf Kapitel 6 verwiesen.

2.4 Spin- und Bahnmoment in itineranten Systemen

Die Existenz und Anordnung von Spin- und Bahnmoment ist eine Folge der Coulomb- und Austauschwechselwirkung U, I und wird im lokalisierten Bild durch die Hundschen Regeln beschrieben. Die Hundschen Regeln wurden ursprünglich in der Atomphysik entwickelt. Danach ist der Gesamtdrehimpuls eines Mehrelektronensystems $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ für eine mehr als halbvolle Schale und $\vec{J} = \vec{L} - \vec{S}$ für eine weniger als halbvolle Schale. Das Vorzeichen von \vec{S} wird auch als dritte Hundsche Regel bezeichnet. Bei einer Verallgemeinerung vom lokalisierten Vielteilchenmodell auf das itinerante Einteilchenmodell ('Bandstruktur') begnügt man sich mit dem Erwartungswert der Projektion von \vec{J} auf S_z und L_z (Theorem von Wigner und Eckart [8]). Das Vorzeichen von L_z und S_z kann erfahrungsgemäß auch in itineranten Systemen entsprechend der dritten Hundschen Regel bestimmt werden. Eine Verletzung dieser Regel ist relativ selten [10]. Der Betrag des Bahnmoments ist im Festkörper stark reduziert gegenüber des Wertes im freien Atom (sog. *quenching*). Dieses wird allgemein begründet durch die Delokalisierung der Elektronen oder durch das sie umgebende Kristallfeld [8].

Die Reduktion des Bahnmoment durch die Delokalisierung kann am Anderson-Modell der magnetischen 3d-Verunreinigung beschrieben werden (aus [14]). Hier wird ein 3d-Orbital mit dem Bahnmoment des freien Orbitals l in einem Elektronensee betrachtet, welches die konkurrierenden Wechselwirkungen I und U spürt. Aufgrund der Wechselwirkung mit dem Elektronengas besitzt der d-Zustand die Bandbreite Δ (sogenannter *virtual bound state*). Nach der Lösung der Hamiltonfunktion des Andersonmodells ergeben sich zwei kritische Bedingungen [14]: Energetisch bevorzugt für die Existenz eines Spinmoments ist die Bedingung

$$U > \pi\Delta - 2lJ. \quad (2.13)$$

Ein Bahnmoment existiert, wenn

$$U > \pi\Delta + J. \quad (2.14)$$

Da es wesentlich schwieriger ist, (2.14) als (2.13) zu erfüllen, entwickelt sich meistens nur ein Spinmoment, während das orbitale Moment unterdrückt ist.

Eine Verallgemeinerung dieser Aussage auf beliebige Elektronensysteme ist zur Zeit eine kontrovers diskutierte Fragestellung in der Physik. Prinzipiell schliessen sich das Vielteilchenmodell und Eielektronenbild aus [12, 13, 15] und können daher nur durch Näherungen vereinigt werden. Die Gleichungen (2.13) und (2.14) machen jedoch deutlich, dass Delokalisierung (Bandbreite Δ) und Korrelationswechselwirkungen konkurrierende Größen sind.

2.5 Bandstruktur = Symmetrie + Bindung

Eine Bandstruktur dient zur Beschreibung des Verhaltens eines elektronischen Systems in dem periodischen Feld von als fest angenommenen Kernen (Born-Oppenheimer-Näherung).¹ Die LSDA-Methode und andere numerische Methoden mögen die genauesten Berechnungen für Bandstrukturen ergeben, eine Interpretation derselben erfolgt jedoch häufig immer noch im Sinne des *tight-binding*-Modells ('das Band ist s-artig', 'Hybridisierung' o.ä.). Dieses Modell, *tight-binding-approximation* (TBA) oder auch *linear combination of atomic orbitals* (LCAO) genannt, berücksichtigt nur chemische Wechselwirkungen und liefert eher qualitative Ergebnisse. Trotzdem lässt sich das wesentliche Verhalten der Elektronen besser erkennen [9]. Orts- oder zeitabhängige Veränderungen der Potentiale können empirisch berücksichtigt werden (z.B. Oberflächenstrukturen [11], Elektronenkorrelationen [12, 13] etc.). Daher sollen in diesem Abschnitt die Grundzüge und Aussagen der TBA skizziert werden.

Wir haben die vereinfachte (nichtrelativistische) Schrödingergleichung ohne Berücksichtigung des Spins zu lösen:

$$H\Psi_k = E_k\Psi_k \quad \text{mit} \quad H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \phi_{eff} \quad (2.15)$$

Die Wellenfunktionen Ψ_k , welche die Schrödingergleichung erfüllen, werden durch eine Linearkombination von (orthogonalen) Atomorbitalen ψ_j beschrieben:

$$\Psi_k(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \sum_j c_j \psi_j(\vec{r} - \vec{R}), \quad H_{atomic} \psi_j = E_j \psi_j \quad (2.16)$$

Die Ψ_k erfüllen das **Blochsche Theorem**:

$$\Psi_k(\vec{r} + \vec{R}_0) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_0} \Psi_k(\vec{r}).$$

Um (2.15) zu lösen, wird sie mit der atomaren Wellenfunktion $\psi_j(\vec{r})$ multipliziert:

$$\psi_j(\vec{r}) H \Psi_k(\vec{r}) = E_k \psi_j(\vec{r}) \Psi_k(\vec{r}).$$

Die Integration ergibt

$$\langle \psi_j(\vec{r}) | H | \Psi_k(\vec{r}) \rangle = E_k \langle \psi_j(\vec{r}) | \Psi_k(\vec{r}) \rangle \quad (2.17)$$

Die Wellenfunktionen $\psi_m(\vec{r})$ des selben Atoms sind orthogonal, und wenn nur ein kleiner Überlapp angenommen wird, erhält man:

$$\langle \psi_m(\vec{r}) | \psi_j(\vec{r} - \vec{R}) \rangle \simeq \delta_{R=0} \delta_{ij} \quad \Rightarrow \quad \langle \psi_m(\vec{r}) | H | \psi_j(\vec{r} - \vec{R}) \rangle = E_j \cdot \delta_{R=0} \delta_{ij}.$$

Das Matrixelement in (2.17) kann auf folgende Weise umgeschrieben werden:

$$\langle \psi_m | H | \Psi_k \rangle = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \sum_{j=1}^L c_j \langle \psi_m(\vec{r}) | H | \psi_j(\vec{r} - \vec{R}) \rangle = \dots \simeq E_k c_m,$$

¹ Damit ist explizit die Abhängigkeit der elektronischen Struktur von z.B. Gitterschwingungen ausgeschlossen.

wobei über alle Vektoren \vec{R} der betrachteten Gitterzelle summiert wird. In Matrixschreibweise ergibt sich:

$$\begin{pmatrix} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \langle \psi_1(\vec{r}) | H | \psi_1(\vec{r} - \vec{R}) \rangle & \dots & \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \langle \psi_L(\vec{r}) | H | \psi_1(\vec{r} - \vec{R}) \rangle \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \langle \psi_1(\vec{r}) | H | \psi_L(\vec{r} - \vec{R}) \rangle & \dots & \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \langle \psi_L(\vec{r}) | H | \psi_L(\vec{r} - \vec{R}) \rangle \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_L \end{pmatrix} = E_k \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_L \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

Die Dimension L der Matrix ergibt sich aus der Anzahl der beteiligten Orbitale. In der Nähe eines Atoms (d.h. $R_0 = 0$), lässt sich die Hamiltonfunktion schreiben als $H = H_{atomic} + h$, und die Matrixelemente aus (2.18) sind unter Berücksichtigung der oben gezeigten Orthogonalitätsrelationen:

$$\langle \psi_m(\vec{r}) | H | \psi_j(\vec{r} - \vec{R}) \rangle = \underbrace{\langle \psi_m(\vec{r}) | H_{atomic} | \psi_j(\vec{r} - \vec{R}) \rangle}_{= E_j \delta_{mj} \delta_{R=0}} + \underbrace{\langle \psi_m(\vec{r}) | h | \psi_j(\vec{r} - \vec{R}) \rangle}_{B_{mj}(\vec{R}) = \text{Überlappintegral}} \quad (2.19)$$

Der Term B_{mj} beschreibt den Überlapp zwischen der Wellenfunktion $\psi_m(\vec{r})$ mit der Wellenfunktion $\psi_j(\vec{r} + \vec{R})$. Dieser Term wird in der englischsprachigen Literatur oft auch als *hopping integral* bezeichnet, da er auch als Wahrscheinlichkeit interpretiert werden kann, mit der eine Elektron aus dem Orbital m bei \vec{r} zum Orbital j bei $\vec{r} + \vec{R}$ 'hüpft' [11, 16]. Das Gleichungssystem (2.18) hat eine nicht-triviale Lösung, wenn die Determinante der korrespondierenden Matrix verschwindet:

$$\begin{vmatrix} E_1 - E_k + \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} B_{11} & \dots & \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} B_{1L} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} B_{L1} & \dots & E_j - E_k + \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} B_{LL} \end{vmatrix} = 0 \quad (2.20)$$

Die Eigenwertberechnung (2.20) muss für jede spezielle Kristallstruktur berechnet werden. Im Detail kann die Berechnung recht komplex werden, daher soll sie hier nur exemplarisch für Cr durchgeführt werden: bcc-Struktur, $4s^2 3d^4$ -Elektronenkonfiguration. Der wichtigste Anteil der elektronischen Struktur rührt von den 3d-Orbitalen

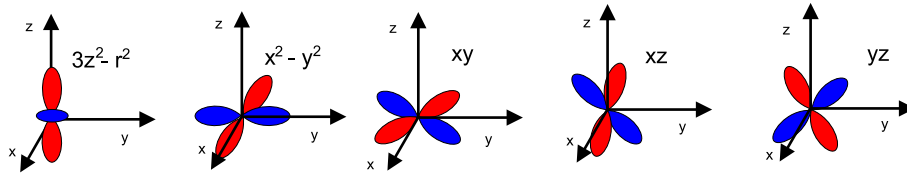


Fig. 2.2: Schematische Darstellung der Winkelabhängigkeit der fünf d-Wellenfunktionen.

her. Ihre Winkelabhängigkeit ist in Abbildung 2.2 skizziert. Ohne s-Orbitale und mit \vec{k} parallel zur z-Achse wird (2.20) zu

$$\begin{vmatrix} E_1 - E_k + \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} B_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & E_j - E_k + \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} B_{LL} \end{vmatrix} = 0 \quad (2.21)$$

Die Überlappintegrale B_{ij} sind relativ schwierig zu berechnen. Berücksichtigt man nur nächste Nachbarwechselwirkungen, so kann man zeigen [9], dass für die bcc Struktur

$$\begin{aligned} (a) \quad \text{sign}(B_{yz,yz}) &= -\text{sign}(B_{x^2-y^2,x^2y^2}) \\ (b) \quad B_{yx,yx} &= B_{yz,yz} = B_{xz,xz} \\ (c) \quad B_{x^2-y^2,x^2y^2} &= B_{3z^2-r^2,3z^2-r^2} \end{aligned} \quad (2.22)$$

gilt. Darüberhinaus ist $B_{jj}(\vec{R}) = B_{jj}(-\vec{R})$. Gleichung (2.21) ist damit diagonal und die Dispersion des d-Bandes folgt aus

$$\Rightarrow E_k = E_d + \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} B_{jj} = E_d + 2 \sum_{\vec{R}}^+ \cos(\vec{k} \cdot \vec{R}) B_{jj}. \quad (2.23)$$

Dabei ist \sum^+ die Summe über den $z > 0$ Halbraum. Mit (2.22) ergeben sich aus (2.23) nur zwei Bänder: Ein doppelt und ein dreifach entarteter Satz.

Die Überlappintegrale lassen sich aus [17] entnehmen, zur Illustration hier ein exemplarisches Beispiel:

$$B_{xy,xy} \simeq 3l^2m^2\text{dd}\sigma + (l^2 + m^2 - 4l^2m^2)\text{dd}\pi + (n^2 + l^2m^2)\text{dd}\delta$$

n, m, l sind die Richtungscosinusse von \vec{R}_{ij} . Die Parameter $\text{dd}\sigma$, $\text{dd}\pi$, $\text{dd}\delta$ ('funda-

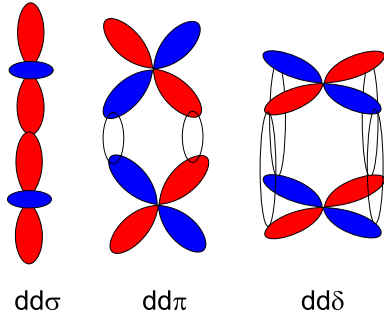


Fig. 2.3: Definition der fundamentalen Slater-Koster-Integrale zwischen d-Orbitalen

mentalenen Überlappintegrale') resultieren aus der Superposition der Orbitale, wie in Figur 2.3 gezeigt ist. Die Werte werden empirisch ermittelt und liegen tabelliert vor (z.B. [18]) oder werden durch eine Anpassung an durch andere Methoden berechnete Bandstrukturen gewonnen. Die Überlappintegrale sind energetisch nicht gleichwertig, eine Abschätzung ergibt

$$(\text{dd}\sigma):(\text{dd}\pi):(\text{dd}\delta) \simeq 16 : -4 : 1 \quad [11, 17, 18].$$

Damit kann die Bandstruktur eines bcc-Metalls mit d-Elektronen berechnet werden (Abbildung 2.4). Diese typische Bandstruktur findet man in allen bcc d-Metallen (siehe z.B. [18, 19]). Unterschiede ergeben sich bei Miteinbeziehung der s-Elektronen und dem Auftreten von magnetischen Wechselwirkungen (Cr ist antiferromagnetisch, Fe ferromagnetisch). Wesentlich ist die Größe der d-Aufspaltung, sie beträgt am H-Punkt $15 \text{ dd}\pi$. Zum Vergleich ist auch die d-Bandstruktur von fcc-Metallen in Abbildung 2.4 dargestellt (ohne Herleitung, aus [76]). Die Entartung der Bänder

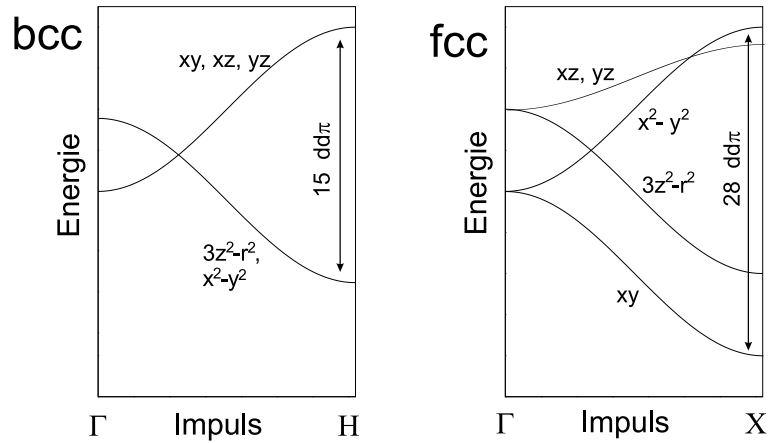


Fig. 2.4: d-Bandstruktur eines Metalls mit bcc-Struktur (links) entlang der Γ H-Richtung ([001]) und mit fcc-Struktur (rechts) entlang der Γ X-Richtung ([001]). Nur nächste Nachbarwechselwirkung wird berücksichtigt.

ist teilweise aufgehoben, insbesondere ist die d-Aufspaltung wesentlich größer (am X-Punkt 28 ddπ). Dies ist eine direkte Folge der veränderten Symmetrie und der Anzahl an nächsten Nachbarn.

Die experimentelle Bestimmung einer kompletten Bandstruktur ist nur selten möglich. Ein häufig zitiertes positives Beispiel ist die Bandstruktur von Cu, gemessen mittels ARUPS [20]. Um Experiment und Theorie auch ohne detaillierte Bandstrukturmessungen vergleichen zu können, wird aus den $E(k)$ Kurven die Zustandsdichtefunktion $n(E) \cdot dE$ berechnet. Diese ist definiert als die Anzahl an Zuständen mit der Energie zwischen E und $E + dE$ pro Atom (oder Atomen pro Einheitszelle). Bei vielen physikalischen Problemen ist die Zustandsdichte der einzige Parameter, um Experiment und Theorie vergleichen zu können: Darüberhinaus muss $n(E)$ bekannt sein, um die Fermienergie E_F berechnen zu können, das ist das höchste besetzte Energielevel. Es ergibt sich mit der Gesamtzahl an Elektronen pro Atom (hier d-Elektronen N_d)

$$N_d = \int_{-\infty}^{E_F} n(E) dE. \quad (2.24)$$

Für eine erste Interpretation der elektronischen Struktur eines Metalles kann man $n(E)$ durch eine rechteckige Verteilung der Zustandsdichte von $E = -W/2$ bis $E = W/2$ um E_0 mit dem gleichen zweiten Moment μ_2 ersetzen:

$$\mu_2 = \frac{1}{W} \int_{-W/2}^{W/2} E^2 dE = \frac{W^2}{12} \quad (2.25)$$

Das zweite Moment der wahren Zustandsdichte kann direkt aus Gleichung(2.17) und $n(E)dE = 1/\frac{\partial E}{\partial k} dk$ berechnet werden:

$$\mu_2^{true} = \int_{-\infty}^{\infty} (E - E_0)^2 \cdot n(E) dE = \int_0^{k_{max}} (E(k) - E_0)^2 dk$$

Damit folgt für das zweite Moment für eine Bindung mit dem Atom i

$$\mu_2^{true} = \int_0^{k_{max}} \left(2 \cos(\vec{k} \cdot \vec{R}_i) B_{ii}(\vec{R}_i) \right)^2 dk \propto B^2(\vec{R}_i).$$

$B(\vec{R}_i)$ ist das gemittelte *hopping* Integral. Jede Bindung i trägt zu gleichen Teilen zum zweiten Moment bei. Deren Anzahl ist proportional zur Anzahl an nächsten Nachbarn (Koordinationszahl Z). Damit lässt sich eine wichtige Faustformel für die Interpretation der Bandbreite W eines d-Metall angeben [11]:

$$\boxed{\text{Bandbreite} \propto \sqrt{\text{Koordinationszahl} \cdot \text{Überlapp}}} \quad (2.26)$$

Wird die Anzahl an Elektronen $N_d = N_d(x)$ geändert, ohne dass sich das Kristallpotential verändert (sog. *rigid band* Modell), so ist mit Gleichung 2.24 unter der Annahme einer konstanten Zustandsdichte n das Ferminiveau eine lineare Funktion von $N_d(x)$:

$$N_d = n \cdot \int_{-W/2}^{E_F} dE \quad \Rightarrow \quad E_F = \frac{N_d(x)}{n} - \frac{W}{2}, \quad (2.27)$$

Berücksichtigt man nun noch das s-Band, so muss dieses in (2.20) hinzugefügt werden. Alle Matrixelemente zwischen s- und d-Orbitalen sind null außer einem. Die Situation ist anschaulich in Abbildung 2.5 dargestellt.

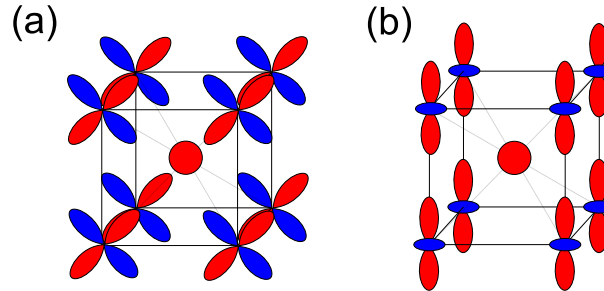


Fig. 2.5: (a) Beispiel einer Situation (d-Wellenfunktion = yz), in der der s-d - Überlapp verschwindet. (b) Beispiel einer Situation (d-Wellenfunktion = $3z^2 - r^2$), in der der s-d-Überlapp groß ist.

Die Eigenwertmatrix (2.20) bekommt damit folgende Form:

$$\begin{vmatrix} E_s - E_k + \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} B_{ss} & 0 & 0 & \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} B_{s,3z^2-r^2} & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & 0 & \vdots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & \vdots & 0 & 0 \\ \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} B_{s,3z^2-r^2} & 0 & 0 & E_d - E_k + \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} B_{3z^2-r^2,3z^2-r^2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \ddots \end{vmatrix} = 0$$

Auch hier sind alle Nichtdiagonalelemente null bis auf den $s/3z^2 - r^2$ Term. Dieser Term koppelt den s-Zustand an das $3z^2 - r^2$ d-Orbital. Um die Algebra zu vereinfachen, wird nur der sehr simplifizierte Fall $E_s = E_d = E_0$ betrachtet, in dem $E(k)$

linear von k abhängt:

$$E_s(k) = E_0 + \alpha(k - k_0), \quad E_d(k) = E_0 + \beta(k - k_0), \text{ mit } \beta \leq 0 \leq \alpha$$

Es ist also folgende 2×2 Säkulargleichung zu lösen:

$$\begin{vmatrix} E_0 - E_k + \alpha(k - k_0) & W \\ W & E_0 - E_k + \beta(k - k_0) \end{vmatrix} = 0$$

mit $W = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} B_{s,3z^2-r^2} \simeq \text{const}$ bei $k \simeq k_0$. Die Lösung ist:

$$E_k = E_0 + \frac{(\alpha + \beta)(k - k_0) \pm \sqrt{(\alpha - \beta)^2(k - k_0)^2 + 4W^2}}{2} = E_0 \pm |W|_{k=k_0}.$$

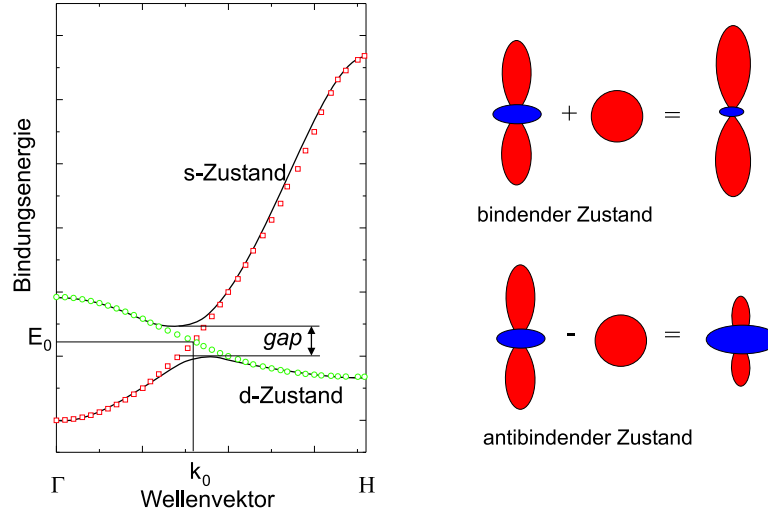


Fig. 2.6: Hybridisierung zwischen einem $3z^2 - r^2$ d-Orbital und einem s-Band. Links: $E(k)$ Kurven, rechts: korrespondierende s-d-Orbitale bei $k = k_0$.

Dies bedeutet, dass die Hybridisierung zu einer Aufspaltung des s- und d-Bandes führt (*gap* am Kreuzungspunkt, siehe Abbildung 2.6). Unter Umständen kann dies sogar zu einer optischen Bandlücke führen. Ein technisch wichtiges Beispiel ist Indium dotiertes Zinnoxid (ITO), einem elektrisch leitenden aber optisch durchsichtigen Material, dessen optische Eigenschaften durch eine sd-Hybridisierung erklärt werden können [21]. Die s-d-Hybridisierung spielt ebenfalls eine Rolle bei der Erklärung des Metall-Isolatorüberganges in schaltbaren Spiegeln (Abschnitt 7.1).

Bei der Diskussion der magnetischen Eigenschaften von 3d-Materialien ist dieser Effekt wichtig, da er zu einer Verknüpfung von in der Regel delokalisierten und daher nur schwach spinaufgespaltenen s-Bändern mit den lokalisierten und stark spinaufgespaltenen d-Bändern führt [1]. Gallego *et al.* beschreiben die Kopplung der magnetischen Momente von Mn und Pt in MnPt_3 über die Hybridisierung der Pt sp-Orbitale mit den Mn bzw. Pt d-Orbitalen [22].

3. *IN-SITU* CHARAKTERISIERUNG EPITAKTISCHER SCHICHTEN

Die in dieser Arbeit am häufigsten verwendeten *in-situ* Charakterisierungsverfahren sind die Elektronenbeugung und die Elektronenspektroskopie. Sie werden in den nächsten Abschnitten kurz erläutert. Für verschiedene weitere Verfahren (Röntgenstrukturanalyse (XRD), SQUID-Magnetometrie etc.) sei auf Spezialliteratur verwiesen, z.B. [2].

3.1 RHEED-Charakterisierung

Die Charakterisierungsmethode RHEED (*Reflection High Energy Electron diffraction*, Beugung hochenergetischer Elektronen an Oberflächen unter flachem Glanzwinkel) verdankt ihren Erfolg den zahlreichen *in-situ*-Analysemöglichkeiten (siehe z.B. [2, 23, 24, 25]):

- Bestimmung der Kristallorientierung und Qualität einer Substratoberfläche,
- Kompatibilität zum MBE-Aufbau unter besonderer Berücksichtigung des Wachstumsprozesses,
- Bestimmung der Kristallstruktur (Symmetrie und *in-plane* Netzebenenabstände) der wachsenden Oberfläche,
- Abschätzung der Oberflächenmorphologie,
- Bestimmung der Anzahl der abgeschiedenen Atomlagen (*layer-by-layer* Wachstum).

In diesem Kapitel werden die zur Auswertung von RHEED-Experimenten benötigten Grundlagen erläutert. Dabei muss folgende Problematik berücksichtigt werden: Der physikalische Ursprung von RHEED ist die quantenmechanische Wellennatur der Elektronen (Nobelpreis C. J. Davisson und L. H. Germer 1937). Die Beschreibung eines RHEED-Experiments ausschließlich über die Welleneigenschaften wird kinematische Theorie genannt und liefert zufriedenstellende Ergebnisse. Neben der Wellennatur treten jedoch auch Teilcheneigenschaften der Elektronen auf, die für eine exakte Beschreibung berücksichtigt werden müssen [26]. Letztere erfordert einen hohen Rechenaufwand, so dass für die Standardinterpretation von RHEED (Abschnitt 3.1.1) üblicherweise nur die kinematische Theorie herangezogen wird. Im

darauffolgenden Abschnitt wird genauer auf Schwächen der kinematischen Theorie eingegangen und eine für die kinematische Theorie zugeschnittene Näherung der vollständigen Theorie hergeleitet.

3.1.1 Standard-Interpretation von RHEED-Beugungsbildern

In einem RHEED-Experiment wird ein hochenergetischer Elektronenstrahl (zwischen 10 und 100 keV) unter einem flachen Glanzwinkel ($\theta = 1^\circ\text{-}3^\circ$) an der Probenoberfläche gebeugt. Das Beugungsbild entsteht auf einem fluoreszierenden Leuchtschirm. Trotz der hohen kinetischen Energie und der damit verbundenen großen mittleren freien Weglänge der Elektronen durch den Kristall (ca. 100 nm) ist RHEED sehr oberflächensensitiv: Aufgrund des flachen Glanzwinkels beträgt die Informationstiefe senkrecht zur Oberfläche ca. 1-3 Monolagen. Der lange Weg durch den Kristall führt jedoch zu vielen Wechselwirkungen der 'Detektionselektronen' mit den Kristallelektronen, insbesondere zu inelastischen Stoßprozessen und Mehrfachstreuungsprozessen. Dieser Umstand erschwert die vollständige quantenmechanische Beschreibung, die sog. Dynamische Streutheorie. Eine exakte Lösung ist nur unter Zuhilfenahme von Supercomputern möglich [27]. Aufgrund dieser Komplikation ist die Beschreibung der Beugung im Rahmen eines Einfachstreuungsprozesses mit der Bornschen Näherung das übliche Vorgehen bei der Standardinterpretation von RHEED (kinematische Theorie). Mit Hilfe dieses Zugangs können die wichtigsten Eigenschaften einer Kristalloberfläche (Symmetrie und *in-plane* Netzebenenabstände, Abschätzung der Oberflächemorphologie) aus einem RHEED-Beugungsbild gewonnen werden.

In der kinematischen Streutheorie wird das Problem im reziproken Raum beschrieben: Konstruktive Interferenz zwischen dem direkten (Wellenvektor \vec{k}_0) und reflektierten Strahl (Wellenvektor \vec{k}') tritt auf, wenn die vektorielle Subtraktion einen reziproken Gittervektor \vec{G} ergibt:

$$\vec{k}' - \vec{k}_0 = \vec{G} \quad (3.1)$$

Da nur elastische Streuung berücksichtigt wird, d.h. $|\vec{k}'| = |\vec{k}_0|$, lässt sich die Beugungsbedingung durch eine geometrische Konstruktion darstellen (Ewaldkonstruktion). Im realen Raum lässt sich ein zweidimensionales Gitter dadurch konstruieren, dass man die Gitterkonstante senkrecht zur 2D-Oberfläche als unendlich ansetzt. Für das reziproke Gitter bedeutet dies, dass die Abstände in der entsprechenden Richtung unendlich dicht zusammenrücken, so dass das reziproke Gitter eines 2D-Systems zu einem dreidimensionalen System aus 'Gitterstäben' im k-Raum wird [2]. Die Entstehung der RHEED-Reflexe lässt sich in sehr anschaulicher Weise mit Hilfe des Schnitts der Ewald-Kugel mit den Gitterstäben erklären (siehe Abbildung 3.1).

Der Betrag des Wellenvektors des Elektronenstrahls mit der Energie E ist gegeben durch [24]

$$|k_0| = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_0 E + \frac{E^2}{c^2}} \quad (3.2)$$

Aufgrund der hohen Elektronenenergie besitzt die Ewaldkugel einen sehr großen Durchmesser im Vergleich zum Abstand der reziproken Gitterstäbe g_i (für 20 keV

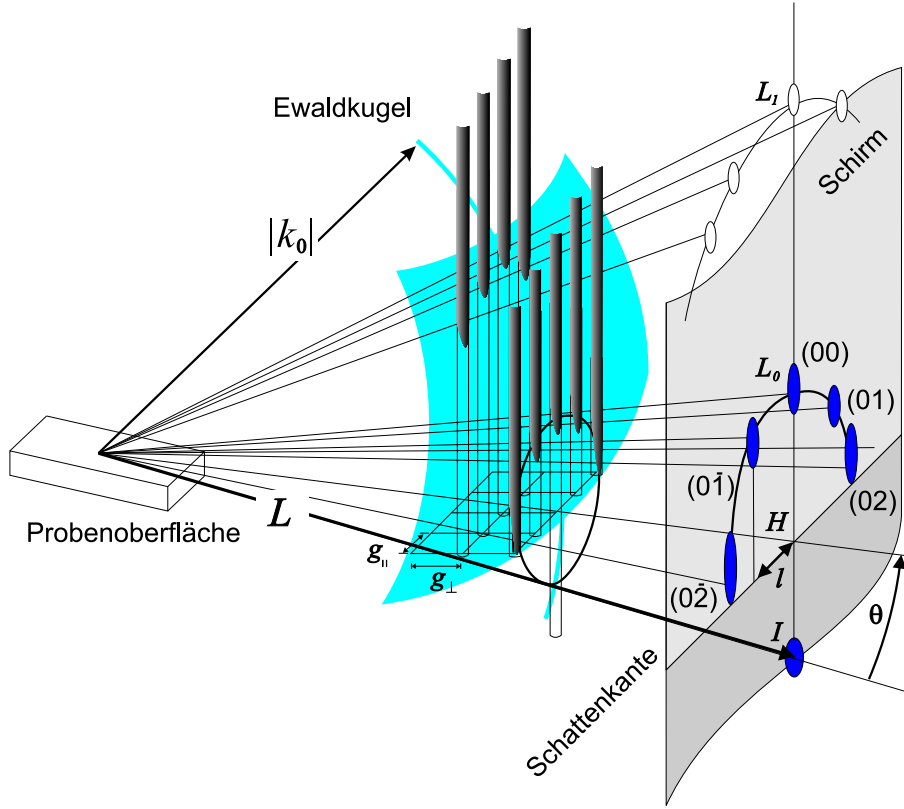


Fig. 3.1: Ewald-Konstruktion und Streugeometrie von RHEED. Der Schnitt der Ewald-Kugel mit den Gitterstäben definiert die Lage eines RHEED-Reflexes. Aufgrund einer endlichen Breite der Gitterstäbe und endlicher Monochromasie des Elektronenstrahls sind die idealen Punkte zu elliptischen Reflexen verbreitert. Man beachte, dass die Verbreiterung vom Glanzwinkel abhängt.

Elektronen ist $k_0 \simeq 12 \text{ \AA}^{-1}$, $g_i \simeq 0.5 \text{ \AA}^{-1}$). Wie in Abbildung 3.1 veranschaulicht ist, ergibt sich im 2D-Fall ein Beugungsmuster, bei dem die RHEED-Reflexe auf konzentrischen Kreisen liegen. Dies sind die sog. n ten Lauekreise mit dem Radius L_n um den Mittelpunkt H [23, 28]. Mittels Strahlensatz lassen sich die senkrechten und parallelen Abstände der reziproken Gitterstäbe (g_\perp und g_\parallel , L ist die Kameralänge und l der Abstand der Reflexe parallel zur Schattenkante) bestimmen:

$$ng_\parallel = k_0 \left(\cos \theta - \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{L_n}{L}\right)^2 + 1}} \right), \quad (3.3)$$

und

$$ng_\perp = \frac{k_0}{\sqrt{\left(\frac{L_n}{L}\right)^2 + 1}}, \quad (3.4)$$

was für kleine Winkel ($nl \ll L$) durch

$$ng_\perp = \frac{nl}{L} k_0 \quad (3.5)$$

approximiert werden kann. Die Reflexe werden ähnlich den für Volumenbeugungsreflexen gebräuchlichen Millerschen Indizes gekennzeichnet (z.B. (01) o.ä.). Dabei besteht keine direkte Zuordnung zwischen 2D- und 3D- Nomenklatur (i.a. ist (01) \neq (001)). Kommt es auf der Oberfläche im Vergleich zum Volumenmaterial zu einer periodischen Änderung der Atompositionen (sog. Rekonstruktion), wird die dabei entstehende periodische Struktur aus Vielfachen der Basisvektoren (Masche) der un-rekonstruierten 2D-Oberfläche beschrieben. Eine $(n \times m)$ -Rekonstruktion wird dabei durch das Auftreten von $(\frac{\pm i}{n}0)$ und $(\frac{\pm j}{m}0)$ Reflexen ($i, j \in \mathbb{N}_0$ mit $i \leq n, j \leq m$) in den beiden orthogonalen Hauptbeugungsrichtungen angezeigt. Im allgemeinsten Fall kann die rekonstruierte Hauptrichtung durch eine Drehung um einen Winkel α aus der Volumenhaupttrichtung dargestellt werden. Diese Beschreibung $(n \times m)R\alpha^\circ$ ist nicht eindeutig. Zum Beispiel gilt für eine hypothetische kubische Oberflächenstruktur $(1 \times 1)R0^\circ = (\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$. Eine andere Beschreibungsmöglichkeit ist die Verknüpfung der Volumen- mit den Rekonstruktionsmaschen über eine Drehmatrix [24, 65].

Die oben beschriebenen Beugungsbilder ergeben sich nur für eine ideal glatte und perfekt kristalline Oberfläche bei Benutzung eines perfekt monochromatischen Elektronenstrahls. In der Regel weicht die Realstruktur einer epitaktischen Oberfläche erheblich von dieser Idealstruktur ab. In der Ewaldkonstruktion führen diese Imperfektionen zu einer endlichen Ausdehnung der reziproken Gitterstäbe bzw. die Wellenlängenunschärfe zu einer endlichen Ausdehnung der Ewaldkugel (siehe Abbildung 3.1). Diese Ausdehnung bewirkt, dass die Bereiche, in denen sich die Ewaldkugel und die reziproken Gitterstäbe schneiden, vor allem senkrecht zur Kristalloberfläche ausgedehnt sind, so dass sich im Beugungsbild senkrecht zur Kristalloberfläche ausgedehnte RHEED-Reflexe zeigen (sog. RHEED-*streaks*) [24].

Abbildung 3.2 zeigt schematisch den Übergang von einer ideal glatten Kristallebene über eine rauhe, mit dreidimensionalen Wachstumsinseln bedeckten Kristallfläche bis zu einer polykristallinen Oberfläche. Die Bildung von dreidimensionalen Wachstumsinseln führt im RHEED-Beugungsbild zu Durchstrahlungseffekten. In diesem Fall ist die Annahme eines zweidimensionalen Gitters nicht länger gerechtfertigt. Die Reflexe liegen dann nicht mehr auf Laue-Kreisen, sondern auf Linien, die die Symmetrie des Volumenmaterials widerspiegeln (Abbildung 3.2 (c)). Die Veränderung der Reflexe findet hauptsächlich senkrecht zur Schattenkante statt. Daher werden zur Bestimmung der Oberflächengitterkonstante ausschließlich die parallel zur Oberfläche verlaufenden reziproken Abstände mit Hilfe von Gleichung (3.5) ausgewertet. Nur für eine polykristalline Oberfläche ('Debye-Scherrer-Ringe', siehe Abbildung 3.2 (d)) muss von dieser Methode abgewichen werden.

3.1.2 Das Problem der Intensitätsberechnung: Kinematische Streutheorie und quasikinematische Erweiterung

Im vorherigen Abschnitt wurde nur auf die Reflexlage, nicht aber auf deren Intensität eingegangen. Aus der Intensitätsverteilung lassen sich jedoch ebenfalls wichtige physikalische Eigenschaften einer Oberfläche gewinnen.

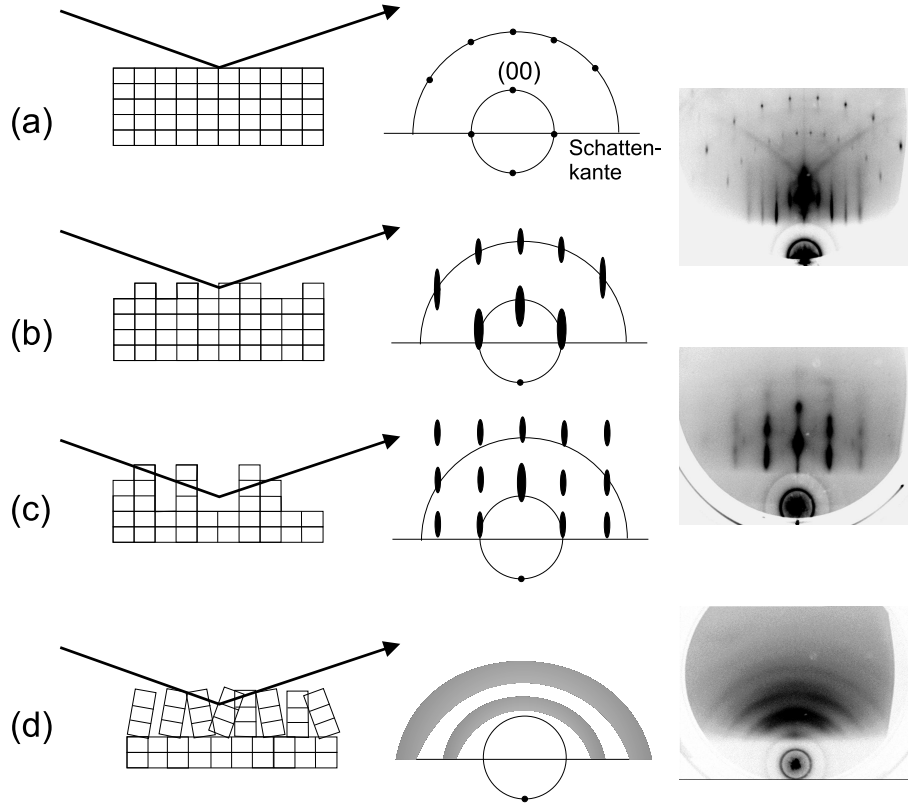


Fig. 3.2: RHEED-Muster von Oberflächen mit unterschiedlicher Morphologie: (a) perfekte Oberfläche, (b) kristalline Oberfläche mit Defekten, (c) kristalline Oberfläche mit Wachstumsinseln, (d) polykristalline Oberfläche. Auf der rechten Seite sind typische experimentelle Beispiele gezeigt.

In der kinematischen Theorie wird die RHEED-Intensität beschrieben durch eine Wellenfunktion $\Psi(\vec{r})$, die in der sog. *ersten Bornschen Näherung* als Superposition von an periodisch angeordneten Atomen (mit reziproken Einheitsvektoren \vec{g}) gestreuten ebenen Wellen gesetzt wird:

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_j c_j f_a(\vec{k}_j - \vec{k}_0) \exp [i(\vec{k}_j - \vec{k}_0)\vec{r}]. \quad (3.6)$$

Dabei ist $\exp(i\vec{k}_0 \cdot \vec{r})$ die einfallende Welle, k_j der k-Vektor der reflektierten Welle und f_a der Atomformfaktor des einzelnen Atoms. Letzterer hängt in komplexer Weise sowohl vom Coulombpotential der Elektronenhülle als auch vom Kernpotential der Atome ab; für kleine Streuwinkel kann er durch die Kernladung z_a approximiert werden: $f_a \propto z_a$ [25, 29]. Die Koeffizienten c_j (= Streuamplitude) erhält man über Störungsrechnung als Fouriertransformierte des Kristallpotentials $U_{\vec{g}} = \mathcal{F}(U(\vec{r}))$:

$$c_j = \frac{im_e}{\hbar^2 k_0^2} \iiint_{\vec{r}} \sum_{\vec{g}} U_{\vec{g}} \exp [i(\vec{g} - \vec{k}_j + \vec{k}_0)\vec{r}] d\vec{r} \quad (3.7)$$

Der Vorfaktor enthält die Elektronenmasse m_e und die Amplitude der einfallenden Elektronenwelle ($\propto 1/k_0^2$). Damit ist die Verteilung der gestreuten Wellen proportio-

nal zu $f_a(\vec{k}_j - \vec{k}_0) \cdot U_{\vec{g}} \cdot \delta(\vec{g} - \vec{k}_j + \vec{k}_0)$, die RHEED-Intensität eines Reflexes erhält man aus dem Betragsquadrat in den drei Raumrichtungen der Streuamplitude. Die Deltafunktionen definieren die Position der Beugungsreflexe; diese verbreitern sich bei nicht perfekter periodischer Anordnung (vergleiche vorherigen Abschnitt). Damit ist in der kinematischen Theorie die Beugungsintensität direkt mit dem reziproken Gitter gekoppelt.

Eine wichtige Anwendung ist die Messung des Ordnungsparameters bei Legierungen (vergleiche Kapitel 6.2). Für die $T_x\text{Pt}_{1-x}$ Legierungen mit $L1_2$ Überstruktur bedeutet dies, dass die Fundamentalreflexe proportional zum Quadrat der Atompotentiale sind. Auf die gleiche Weise sind die Überstrukturreflexe definiert: Diese sind proportional zum Quadrat der periodischen Änderung, die durch die chemische Ordnung hervorgerufen wird. Das Verhältnis von Überstruktur- zu Fundamentalreflex ist daher proportional zum Quadrat des (Überstruktur-) Ordnungsparameters.

Jüngste Forschungsergebnisse zeigen jedoch, dass die benutzten Näherungen, insbesondere die Annahme von Einzelstreuprozessen und die Vernachlässigung von inelastischen Streuanteilen, zu grob sind, um die Intensität von RHEED-Reflexen zuverlässig zu beschreiben [27, 30]. Deutliche experimentelle Hinweise sind die sogenannten Kikuchi-Linien. Diese entstehen durch sogenanntes *channeling* von inelastisch gestreuten Elektronen [25]. Da die Ewaldbedingung nicht mehr für inelastisch gestreute Elektronen gilt ($|k_0| \neq |k_j|$), liegen diese nicht mehr an den durch die kinematische Näherung vorhergesagten Positionen, sondern auf Linien oder Bändern. Die Beugungsbedingung bleibt für elastische Mehrfachstreuprozesse jedoch erhalten, d.h. die Position der RHEED-Reflexe kann gut mit Hilfe der kinematischen Theorie erklärt werden, wenn klar zwischen Beugungsreflexen und Kikuchi-Linien unterschieden werden kann. Die Intensität der Reflexe muss jedoch dynamisch korrigiert werden. Dieses Vorgehen wird als quasikinematische Erweiterung bezeichnet. Sie wurde erstmals von Meyer-Ehmsen und Korte vorgeschlagen [27]. Ihre Idee soll hier kurz skizziert werden.

Die Elektronenwellen in der dynamischen Beschreibung lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Diejenigen, die in den Kristall am Ort z eindringen $\phi_i^-(z)$ und diejenigen, die aus ihm heraustreten $\phi_i^+(z)$. Die beiden Gruppen werden durch eine Reflexionsmatrix R miteinander verbunden:

$$\begin{pmatrix} \phi_1^+(z) \\ \phi_2^+(z) \\ \vdots \end{pmatrix} = R(z) \begin{pmatrix} \phi_1^-(z) \\ \phi_2^-(z) \\ \vdots \end{pmatrix}. \quad (3.8)$$

Der Endzustand kann iterativ über numerische Verfahren berechnet werden. Die genaue Vorgehensweise bzw. Routinen zur Berechnung der absoluten Intensität findet man in der Literatur, z.B. [27]. Will man jedoch nur relative Intensitäten berechnen, z.B. zur Bestimmung eines Ordnungsparameters aus RHEED-Messungen, denkt man sich die Kristalloberfläche als ein Netzwerk aus zwei Sätzen periodischer Streuzentren mit unterschiedlicher Wellenlänge $\sum U_g$ und $\sum U_h$. Dabei entspricht Φ_g bzw. U_g der Welle bzw. dem Streupotential der Fundamentalstruktur, Φ_h bzw. U_h der Welle bzw. dem Streupotential der Überstruktur. Die Matrix $R(z)$ hat dann die

Form:

$$\begin{pmatrix} \Phi_g^+(z) \\ \Phi_h^+(z) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_{gg}(z) & R_{hg}(z) \\ R_{gh}(z) & R_{hh}(z) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Phi_g^-(z) \\ \Phi_h^-(z) \end{pmatrix}. \quad (3.9)$$

Gleichung (3.9) macht deutlich, dass durch die Existenz von Mischtermen (R_{gh}, R_{hg}) die beiden Sätze nicht unabhängig voneinander sind. Unter der Bedingung, dass das Streupotential der zusätzliche Periodizität klein ist gegenüber der Hauptstruktur, kann man in Φ_h^+ die Terme mit $(R_{gh})^2$ und höherer Ordnung, die durch die Nichtdiagonalelemente verursacht werden, vernachlässigen. Mit dieser Approximation hängt der Endzustand nur von U_h ab. Für den Fall der Überstruktur in $L1_2$ -Legierungen setzt man $U_h = S \cdot U_{h0}$ (U_{h0} ist der Wert für den vollständig geordneten Kristall, S der (Oberflächen-) Ordnungsparameter). Damit ist die Amplitude der Überstruktur direkt proportional zu S , wie bei der kinematischen Theorie.

3.1.3 RHEED-Oszillationen

Ein großer Vorteil von RHEED ist die Möglichkeit der *in-situ* Charakterisierung während des epitaktischen Wachstums. Zum Beispiel kann eine Veränderung der Kristallstruktur während des Wachstums in Echtzeit verfolgt werden [2]. Vielleicht die populärste Methode von Wachstumskontrolle ist die Intensitätsmessung des Spiegelreflexes ((00)-Reflex) über der Zeit. Im Fall einer *layer-by-layer* Wachstumsmoden (vergl. Kapitel 4.4) oszilliert die Intensität mit der Schichtdicke. Die Abbildung 3.3 zeigt schematisch das *layer-by-layer*-Wachstum eines Kosselkristall und die zugehörige RHEED-Intensität. Die RHEED-Oszillationen können dazu benutzt werden, die Anzahl der aufgewachsenen Atomlagen zu bestimmen [23] und gelten als klarer Hinweis für ein epitaktisch glattes Wachstum. In der Regel ist das Ausbleiben von RHEED-Oszillationen jedoch kein Anzeichen für 'schlechtes' Wachstum. Gleichbleibende Intensität ist die Folge gleichbleibender Rauigkeit, welche durch bestimmte epitaktische Wachstumsmoden (z.B. *step-flow-growth*, vergl. Kapitel 4) oder tatsächlich durch ein statistisches Wachstum hervorgerufen wird [2].

Zur Erklärung der physikalischen Ursache der RHEED-Oszillationen werden zwei Modelle herangezogen: Das Interferenzmodell und das *Channeling*-Modell [23].

Das *Channeling*modell geht von der Überlegung aus, dass eine größere Zahl von Streuzentren an der Oberfläche durch viele Stufen zu einer allgemein höheren RHEED-Intensität führt. Dies entspricht der Beobachtung, dass neben dem (00)-Reflex oft auch die Hintergrundintensität mit der Schichtdicke oszilliert [31].

Im Interferenzmodell ist der Gangunterschied der Streuzentren zwischen Stufenkanten so verändert gegenüber Streuzentren innerhalb einer Oberflächenlage, dass die Beugungsintensität durch destruktive (*konstruktive*) Interferenz bei Vorhandensein von Stufen verringert (*vergrößert*) ist (siehe Abbildung 3.4). Bei Fehlen von Stufen (\simeq glatte Oberfläche) nimmt die Intensität ihr Maximum (*Minimum*) an, d.h. die Phase der Oszillationen kann im Interferenzmodell um 180° gegenüber der des *Channeling*modells verschoben sein. Da die Interferenz nur bei bestimmten Glanzwinkeln auftritt, ist die Phase und Stärke der Oszillationen abhängig vom gewählten Reflex (*in-phase* bzw. *out-of-phase*- Bedingung, siehe Anhang).

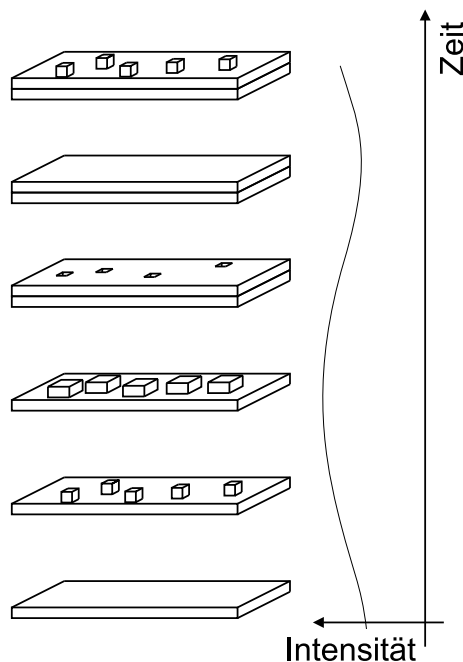


Fig. 3.3: Schematische Darstellung der *layer-by-layer* Wachstumsmodi und resultierende RHEED-Intensität. Die RHEED-Oszillationen können von diffuser Streuung herrühren (d.h. Maxima ergeben sich für den rauesten Oberflächenzustand, wie hier skizziert) oder durch destruktive Interferenz hervorgerufen werden (Phase vom Glanzwinkel abhängig).

Hinweise für ihre Gültigkeit findet man für beide Modelle. Eine Unterscheidung ist über die Abhängigkeit vom Glanzwinkel möglich. Eine weitere elegante Methode ist die energieabhängige Messung der RHEED-Intensität (Ausfiltern der inelastisch gestreuten Elektronen). In der Realität können jedoch Interferenz und diffuse Streuung zugleich vorkommen, so dass sich beide Effekte herausmitteln können [23]. Neuere Forschungsergebnisse zeigen darüberhinaus, dass die genaue Phasenlage durch die molekularen Vorgänge auf der Oberfläche bestimmt wird [32]. Dabei muss die Bildung von unterschiedlichen Rekonstruktionen in Abhängigkeit der Bedeckung einer Oberfläche berücksichtigt werden [33].

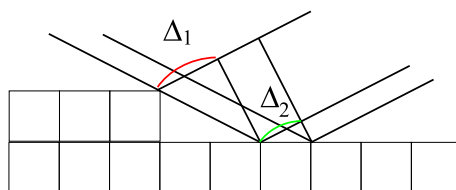


Fig. 3.4: Interferenzmodell für RHEED-Reflexintensitäten auf einer Oberfläche mit Stufen. Die beiden Elektronenstrahlen führen zu einem unterschiedlichen Gangunterschied. ($\Delta_1 \neq \Delta_2$).

3.2 Photoelektronenspektroskopie

Der Photoeffekt wurde Ende des 19ten Jahrhunderts von Hertz, Lenard und Thompson entdeckt. Die eigentliche Bedeutung erhielt der Versuch jedoch erst nach der bahnbrechenden Interpretation als 'Quanteneffekt' durch Albert Einstein [34]. Für diese theoretische Arbeit erhielt er 1921 den Nobelpreis. Heute wird der Photoeffekt in der Grundlagenforschung benutzt als Untersuchungsmethode zum Studium

der elektronischen Struktur von Festkörpern, aber auch von Atomen (Gasen) und Flüssigkeiten. Der Photonenenergiebereich reicht dabei von wenigen Elektronenvolt (sog. *Ultraviolet Photoemission Spectroscopy*: UPS) bis hin zu mehreren Kiloelektronenvolt. Innerhalb dieses Energiebereichs ist es möglich, sowohl Valenzbandstrukturen als auch kernnahe Energieniveaus zu erforschen.

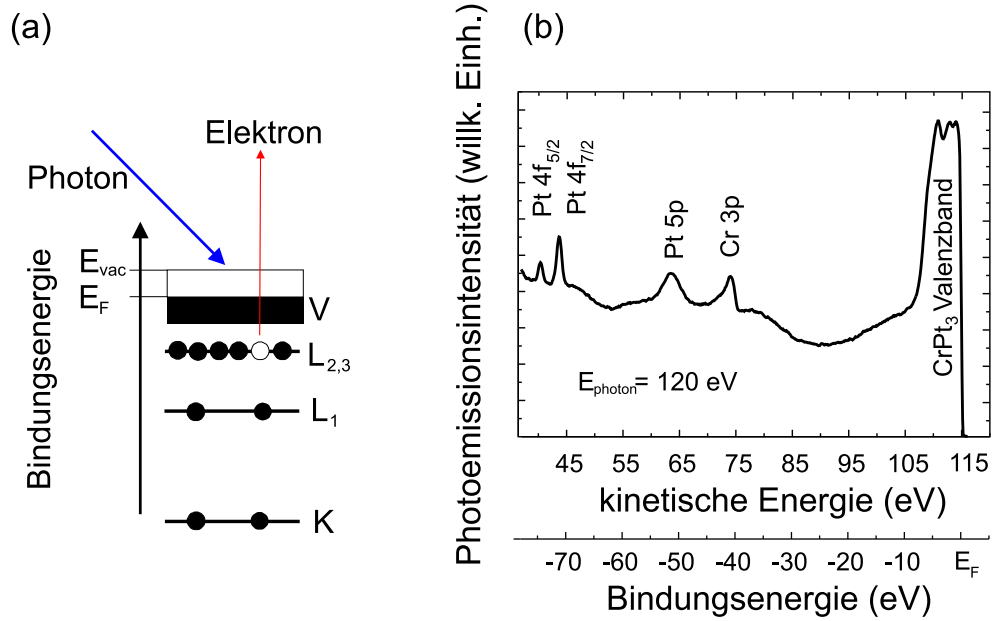


Fig. 3.5: (a) Schematisch skizzierter Photoemissionsprozess. (b) Experimentelles Beispiel eines Photoemissionsspektrums einer CrPt₃ (111)-Oberfläche unter Bestrahlung mit Synchrotronlicht. Man erkennt sowohl die Rumpfniveaus von Pt und Cr als auch das (gemeinsame) Valenzband von CrPt₃.

Figur 3.5(a) stellt die vereinfachte elektronische Struktur eines Metalls dar. Stark gebundene Elektronen (Rumpfelektronen, engl. *core level electrons*) spüren ausschließlich das Kernpotential, d.h. ihre Bindungsenergie ist elementspezifisch. Photonen mit ausreichender Energie können diese Elektronen herausschlagen. Daher kann die Photoemission zur qualitativen und quantitativen Elementanalyse benutzt werden (ESCA: *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*). Aufgrund der hohen Photonenenergie (keV) spricht man auch von XPS (*X-ray Photoemission Spectroscopy*). Die Photoemissionsspektroskopie schwach gebundener elektronischer Zustände ermöglicht Aussagen über Bindungen, Magnetismus oder anderer Kopplungsarten zwischen Elektronen.

In einem Photoemissionsexperiment wird die Intensität der Photoelektronen als Funktion der kinetischen Energie E_{kin} der emittierten Elektronen bei konstanter Photonenenergie $E_{photon} = \hbar\omega$ gemessen (sog. EDCs: *Energy Distribution Curves*). Die Bindungsenergie E_B ist die eigentliche physikalische Größe, die direkt mit Bandstrukturechnungen verglichen werden kann. Photoelektronen mit der niedrigsten Bindungsenergie treten mit der größten kinetischen Energie aus dem Festkörper ($E_B = \hbar\omega - E_{kin} - \Phi$, vergleiche Abb. 3.5). Die Austrittsarbeit Φ ist die Differenz zwischen dem Vakuumpotential E_{vac} und der Fermienergie E_F . Diese ist in Metallen

das höchste besetzte Energielevel, daher wird üblicherweise sowohl in Theorie und Praxis die Bindungsenergie auf E_F bezogen, d.h. $E_B(E_F) = 0$. Dies ist mit Hilfe eines experimentellen Beispiels in Abbildung 3.5(b) illustriert. Mit der Messung der Bindungsenergie und des Impulses \vec{k} erhält man fast alle Informationen über die beteiligten Wellenfunktionen der besetzten Zustände.

3.2.1 Das 'Drei-Stufen'-Modell der Photoemission

Im 'Drei-Stufen'-Modell der Photoemission (Berglund und Spicer [35, 36]) wird der Emissionsprozess in drei unabhängige Vorgänge aufgeteilt: (1) die optische Anregung im Innern des Kristalls; (2) der Transport des angeregten Elektrons zur Oberfläche; und (3) der Durchtritt des Elektrons durch die Oberfläche ins Vakuum.

(1) Optische Anregung

Die elektronischen Zustände im Festkörper werden durch Bänder mit den Parametern Energie und Impuls beschrieben. Für Photonenenergien kleiner ca. 60 eV kann der Impuls des Photons gegenüber dem des Kristallelektrons vernachlässigt werden. Eine optische Anregung ist also ein direkter Übergang zwischen Zuständen mit demselben reduzierten \vec{k} -Vektor (vertikaler Übergang, siehe Abb. 3.6). Die innere Energieverteilung der angeregten Elektronen $N_{int}(E, \hbar\omega)$, wobei E die Endzustandsenergie ist, ist gegeben durch 'Fermis Goldene Regel':

$$N_{int}(E, \hbar\omega) \propto \sum_{f,i} \int d^3\vec{k} |M_{fi}|^2 \delta[E_f(\vec{k}) - E_i(\vec{k}) - \hbar\omega] \cdot \delta[E - E_f(\vec{k})]. \quad (3.10)$$

Dabei bedeuten $E_f(\vec{k})$ bzw. $E_i(\vec{k})$ die Energie des Endzustandes Ψ_f bzw. des Anfangszustandes Ψ_i . Die Endzustände werden üblicherweise durch die Freie-Elektronen-Näherung $E_f = \hbar^2 k^2 / (2m^*) + E_0$ mit der effektiven Elektronenmasse m^* und einem Grundpotential E_0 (vergl. Figur 3.6) approximiert. Die Verwendung der Freien-Elektronen-Näherung wird kontrovers diskutiert. Die Benutzung eines berechneten Bandstruktur-Endzustandes ist ein besserer Zugang. Bandstrukturrechnungen höher als 20 eV über dem Fermi-niveau sind jedoch selten in der Literatur zu finden.¹ $|M_{fi}|^2$ ist das Quadrat des Wechselwirkungsoperators H^{int} in der Dipol-Näherung:

$$H^{int} \propto (\vec{A} \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \vec{A}), \quad (3.11)$$

wobei \vec{A} das Vektorpotential des eingestrahnten elektromagnetischen Feldes ist. Das Übergangsmatrixelement hängt von der Photonenenergie und den beteiligten Zuständen ab (Abschnitt 3.2.2). Die erste Deltafunktion in Gleichung (3.10) ist eine Folge der Energie- und Impulserhaltung, die zweite Deltafunktion bestimmt die entsprechende Endzustandsenergie E . Dies ist zeichnerisch in Abbildung 3.6 durch die geometrische Konstruktion vertikaler optischer Übergänge gelöst.

Abbildung 3.6 suggeriert, dass jeder Übergang zu Gleichung (3.10) beiträgt. Dies wird jedoch durch das Matrixelement verändert. Die Stärke des Übergangs wird

¹ Das 3-Stufen-Modell ist ebenfalls eine Näherung. Photoemissionsberechnungen stützen sich daher meistens auf andere Modelle (z.B. inverse-LEED-Berechnung o.ä.)

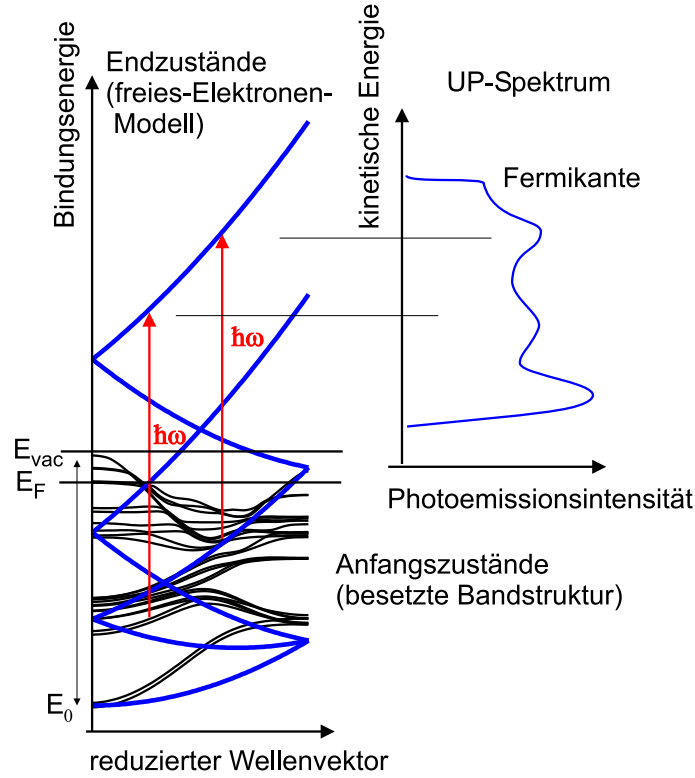


Fig. 3.6: Optische Übergänge in einem Photoemissionsprozess. Die Endzustände (oberhalb von E_F) sind als Freie-Elektronen-Parabeln angenommen, die besetzte Bandstruktur ist eine LDA-Bandstruktur von MnPt_3 .

im wesentlichen durch die Photoionisationswahrscheinlichkeit bestimmt. Diese wird in Abschnitt 3.2.2 diskutiert. Darüberhinaus wird ein optischer Übergang durch die Symmetrie der beteiligten Zustände bestimmt. Daher lassen sich aus dem Matrixelement Symmetrie-Auswahlregeln entwickeln [37]. Für Emission senkrecht zur Oberfläche (oder innerhalb einer Spiegelebene, die die Senkrechte enthält) bleibt die Symmetrie des Endzustandes auch außerhalb des Festkörpers erhalten. Die Symmetrie des Anfangszustandes ist also die gleiche wie diejenige des Dipoloperators H_{int} , der diesen optischen Übergang verursacht hatte. Mit bekannter Endzustands-Symmetrie können alle erlaubten Anfangszustände bestimmt werden [36].

(2) Transport zur Oberfläche

Der dominante Streuprozess, welcher die Anzahl an nicht gestreuten Photoelektronen reduziert, wird für kinetische Energien größer 20 eV durch die Elektron-Elektron-Wechselwirkung verursacht. Bei kleineren Energien überwiegt die Elektron-Phonon-Kopplung [38]. Im Detail sind die Prozesse sehr komplex und überdies materialabhängig. Da diese Details in den seltensten Fällen bekannt sind, benutzt man eine 'Universalkurve', die materialunabhängig die Elektronenenergie E mit der mittleren freien Weglänge λ in Beziehung setzt [38]:

$$\lambda[nm] = 538 \cdot \frac{a_{MI}[nm]}{E^2[eV^2]} + 0.41 \cdot a_{MI}[nm] \sqrt{a_{MI}[nm] \cdot E[eV]}. \quad (3.12)$$

a_{MI} ist die Höhe einer Monolage. Gleichung (3.12) gilt für Metalle, Elektronen in Isolatoren haben eine etwas größere mittlere freie Weglänge.

Für Energien zwischen 10...100 eV ist die mittlere freie Weglänge von Elektronen kleiner 10 Å. Daher ist die Photoemissionsspektroskopie eine extrem oberflächenempfindliche Technik.

(3) Austritt in das Vakuum

Um die Oberfläche durchdringen zu können, müssen die Photoelektronen eine Potentialbarriere (Austrittsarbeit Φ) überwinden. Dies setzt nicht nur die Energie der Elektronen um den Wert Φ herab, sondern vermindert auch den k-Vektor \vec{k}_\perp senkrecht zur Oberfläche, wohingegen der k-Vektor \vec{k}_\parallel parallel zur Oberfläche erhalten bleibt. Möchte man aus der kinetischen Energie E_{kin} der ausgetretenen Elektronen den k-Vektor senkrecht zur Oberfläche berechnen (mit $k_\parallel = 0$, sog. *normal emission*), so gilt:

$$\begin{aligned}\vec{k}_\perp &= \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \cdot (E_{kin} - E_0)} \\ &= \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \cdot (E_B + \hbar\omega - E_0)}\end{aligned}\tag{3.13}$$

mit der Bindungsenergie der Bandelektronen E_B . Der einzige unbekannte Parameter in Gleichung (3.13) ist das innere Potential E_0 . Um dieses zu bestimmen, versucht man aus den photonenergieabhängigen Messungen einen Hochsymmetriepunkt, z.B. den Γ -Punkt, zu identifizieren. Wenn der \vec{k} -Vektor eine Grenze zwischen zwei Brillouin-Zonen kreuzt, sollte aufgrund der Periodizität im k-Raum ein Extremum im Verlauf der Bindungsenergie E_B auftreten. Mit der Zuordnung dieses Extremums ist gleichzeitig \vec{k}_\perp und E_B bekannt und E_0 kann bestimmt werden. Da diese Messungen die kontinuierliche Veränderung der Photonenenergie erfordert, können sie nur mit Hilfe von Synchrotronstrahlung durchgeführt werden. Eine einfachere Methode ist daher die winkelabhängige Messung mit Variation des Emissionswinkels bei konstanter Photonenenergie (sog. *band mapping*). Für die Winkelabhängigkeit von k_\parallel gilt:

$$k_\parallel = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{kin}} \cdot \sin \theta\tag{3.14}$$

Für kleine Abweichungen von der Senkrechten kann die Änderung des k_\perp -Vektors vernachlässigt werden, und k_\perp wird als konstant (aber nicht null!) angenommen. Aufgrund des endlichen (meistens auch noch unbekannten) k_\perp -Vektors wird das *band mapping* nicht entlang einer Hochsymmetrierichtung aufgenommen. Deshalb ist der Vergleich mit theoretischen Rechnungen oft schwierig, da diese üblicherweise nur in Hochsymmetrierichtungen veröffentlicht werden.

3.2.2 Winkelintegrierte Photoemission und Photoionisationswahrscheinlichkeit

Wenn die Winkelakzeptanz des Detektors groß ist, wird die k-Information durch die Integration über alle Wellenvektoren gemittelt [36]. Solche Messungen lassen

sich an Einkristalloberflächen durchführen, bei polykristallinen Oberflächen ist es jedoch immer die einzige Möglichkeit. Aus diesen Messungen lässt sich die sog. *joint density of states* ermitteln. Vernachlässigt man alle k - und E -Auswahlregeln, setzt sich das Photoemissionssignal $I(E)$ aus der partiellen Zustandsdichte (PDOS) N_s der beteiligten Atomorbitale und ihrer jeweiligen Photoionisationswahrscheinlichkeit P_s zusammen:

$$I(E) \propto \sum_s N_s(E) \cdot P_s(E)$$

Benutzt man Synchrotronstrahlung, so lässt sich die relative Änderung der Photoionisationswahrscheinlichkeit benutzen, um die PDOS aus der Photonenenergieabhängigkeit der Spektren zu bestimmen. Viele Elektronenzustände durchlaufen ein 'Cooper Minimum', an denen die Photoionisationswahrscheinlichkeit zu sehr kleinen Werten abfällt [39, 40].

Als Alternative bieten sich sogenannte Resonanzen bei bestimmten Photonenenergien an, bei denen die Photoemission stark erhöht ist [40]. Diese treten auf, wenn die Bindungsenergie eines Kernschalenzustandes etwas kleiner ist als die Photonenenergie. Gibt es freie Valenzzustände oberhalb des Ferminiveaus, so kann das *core level*-Elektron diese besetzen. Das Atom kann daraufhin durch einen Augerprozess (siehe Abschnitt 3.3) relaxieren oder die Emission von Elektronen aus dem Valenzband verstärken [40]. Eine typische Resonanz tritt in Cr-Verbindungen bei $\hbar\omega \simeq 40$ eV auf, wenn ein Cr 3p-Elektron in einen leeren Cr 3d-Zustand springt.

Für Messungen mit fester Photonenenergie lassen sich diese Abhängigkeiten nicht nutzen. Nichtsdestotrotz bleibt die Interpretation eines Photoemissionsspektrums als gemittelte Zustandsdichte (DOS) immer der erste Ansatz [36].

3.2.3 Modernere Interpretation der Photoemission

Viele Simplifizierungen wurden für das Drei-Stufen-Modell benutzt. Neueste Forschungsergebnisse von Photoemissionsstudien an stark korrelierten Systemen (z.B. Hochtemperatursupraleiter [41], aber auch Mn-Oberflächen (!) [42]) liefern Hinweise dafür, dass ein Photoemissionsspektrum vorsichtiger analysiert werden muss [43].

Formal betrachtet, ist das Photoemissionssignal eine nichtlineare Responsefunktion [43]. Dieses lässt sich mit Hilfe von hier nicht weiter zu spezifizierenden Vereinfachungen als Einteilchen-Spektralfunktion

$$A(k, \omega) = -(1/\pi) \text{Im } G(k, \omega + i0^+) \quad (3.15)$$

beschreiben [44]. $A(k, \omega)$ beinhaltet die üblichen Bandstrukturgrößen (DOS etc.), aber auch Vielteilcheneffekte wie die Lebensdauer 0^+ durch Elektron-Elektron-Wechselwirkungen und Endzustandsaufspaltungen, G ist die Greensche Funktion. Die Intensität in einem ARUPS-Experiment ist dann [45]:

$$I(k, \omega) = I_0(k) f(\omega) A(k, \omega) \quad (3.16)$$

Der Vorfaktor $I_0(k)$ hat die E_{ph} - und k - Abhängigkeit vom Elektron-Photon-Matrixelement $|M|^2$, seine Abhängigkeit von der Photonenenergie und -polarisation

und vom Endzustand entspricht der Diskussion im Rahmen des Drei-Stufen-Modells. Der entscheidende Punkt ist, dass I_0 keine signifikante ω oder Temperaturabhängigkeit T hat [45]. In erster Näherung wird die Form einer EDC-Kurve bestimmt durch die Spektralfunktion $A(k, \omega)$ und die Fermifunktion $f(\omega) = 1/(\exp \frac{\hbar\omega}{k_B T} + 1)$.

Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 3.7 das Spektrum einer Pd (111)-Oberfläche dargestellt (*normal emission*, He I - Linie, Raumtemperatur). Zusätzlich ist eine Vergrößerung des Spektrums in der Nähe der Fermikante mit theoretischem Verlauf der Fermifunktion gezeigt.

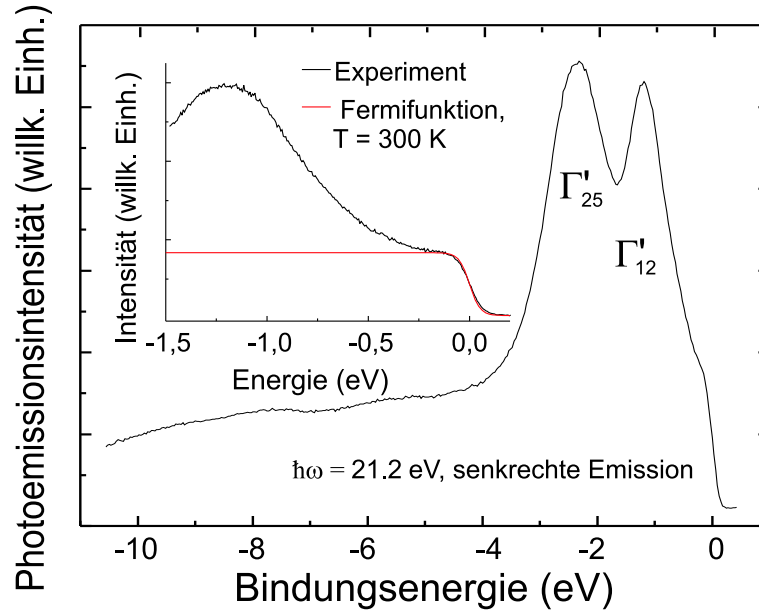


Fig. 3.7: EDC einer Pd (111) Oberfläche (*normal emission*, He I Linie, Energieauflösung 25 meV, Raumtemperatur). Zusätzlich ist eine Vergrößerung des Spektrums in der Nähe der Fermikante mit dem Verlauf der Fermifunktion bei 300 K dargestellt.

Die Breite der Fermifunktion beträgt ca. 50 meV bei Raumtemperatur. Die experimentelle Kurve ist sehr gut angepasst, eine kleine zusätzliche Verbreiterung ergibt sich durch die Analysatorauflösung von hier 25 meV. Das Drei-Stufen-Modell sagt ein Spektrum mit drei Strukturen voraus. Die Einteilchen-Bandstruktur hat ein sd-Band und vier d-Bänder, von denen zwei entartet sind am Γ' -Punkt [46], d.h. drei optische Übergänge sind möglich. Aussagen über die Linienformen gibt es im Drei-Stufen-Modell nicht, die Breite wird danach nur bestimmt über die experimentelle Energie- und Impulsraumauflösung (Abschätzung $\Delta E < 300$ meV). In der Tat sind im Experiment zwei *Peaks* zu sehen, die den d-Bändern zuzuordnen sind ($\Gamma'_{12}, \Gamma'_{25}$), das sd-Band ist aufgrund des kleinen Übergangsmatrixelements nicht zu sehen (Fig. 3.7). Die Halbwertsbreite der Peaks von ca. 900 meV ist jedoch erheblich größer als in der oben gemachten Abschätzung. Dies ist eine direkte Konsequenz aus Gleichung (3.16): An der Fermikante ist das Spektrum durch die Fermifunktion bestimmt, für höhere Bindungsenergien ist sie eins. Dort wird das Spektrum von der Spektralfunktion dominiert, die bei d-Elektronen meist ein recht breites

Spektrum ergibt. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass Vielteilcheneffekte (vereinfacht: Lebensdauer der Elektronen²) zu einer Verbreiterung der Spektren um mehrere 100 meV führen, was erheblich größer ist als die typische Auflösung eines ARUPS-Aufbaus [36].

Als ein Problem stellt sich dies bei der Interpretation von ARUPS-Messungen durch Bandstrukturübergänge heraus. Insbesondere bei Materialien mit einer Bandstruktur aus vielen aufgespaltenen Bändern ist die Auflösung dieser Bänder selten möglich. Das wichtigste Beispiel in dieser Arbeit sind MnPt_3 und CrPt_3 (Kapitel 6). Aber auch bei auf den ersten Blick 'simplen' Bandstrukturen sind Überraschungen möglich: Die aus der Photoemission an Gd bestimmte Dispersion der vier (!) 5d6s Bänder lässt sich nicht in Übereinstimmung mit der Theorie bringen [47]. Auf der anderen Seite lassen sich andere wichtige physikalische Informationen aus der Spektralfunktion gewinnen, insbesondere bei der Messung von Nicht-Fermi-Systemen wie den Hochtemperatursupraleitern, siehe z.B. [41] oder Schwere-Fermionensystemen, siehe z.B. [48].

3.3 Augerelektronenspektroskopie

Die Technik der Augerelektronenspektroskopie ist eine der ältesten Oberflächencharakterisierungsmethoden. Der dieser Spektroskopie zugrundeliegende Prozess ist der Augerprozess, dargestellt in Abbildung 3.8. Wird ein Elektron mit einer hohen Bindungsenergie aus einem Atom entfernt (hier aus der K-Schale), entsteht ein Loch, das durch ein Elektron mit niedrigerer Bindungsenergie (hier aus der L_1 -Schale) aufgefüllt werden kann. Der aus beiden Prozessen resultierende Energieüberschuss wird zur Aussendung eines Photons (sog. charakteristische Röntgenstrahlung, entdeckt von Moseley 1906) oder zur Emission eines Elektrons (hier aus der $L_{2,3}$ -Schale \Rightarrow KLL-Augerelektron) benutzt. Dieser Relaxationsprozess wurde 1920 von Pierre Auger entdeckt. Die Wahrscheinlichkeit, mit der der jeweilige Prozess auftritt,

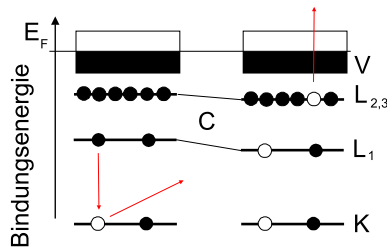


Fig. 3.8: Schematisch dargestellte Emission eines KLL Augerelektrons.

hängt sowohl von der Ordnungszahl Z als auch der beteiligten Schale des Atoms ab. Grob abgeschätzt, sinkt die Wahrscheinlichkeit des Augerprozesses mit steigender Ordnungszahl (der Prozess der charakteristischen Röntgenstrahlung verhält sich gegenläufig). Die kinetische Energie des Augerelektrons kann direkt aus Abbildung 3.8 entnommen werden:

$$E_{kin} = E_K - E_{L_1} - E_{L_{23}} - C - \Phi. \quad (3.17)$$

² Bei lokalisierten Elektronenzuständen (z.B. 4f-Elektronen in Eu) werden die angeregten Multipletts oft sogar aufgelöst.

Dabei sind E_i die Energien der entsprechenden Schalen, Φ die Austrittsarbeit und C ein Korrekturterm. C hat seinen Ursprung in Elektronenkorrelationen. Die während des Prozesses generierten Löcher führen zu komplexen quantenmechanischen Wechselwirkungen, die die Energie der Zustände im angeregten Atom verändern.

Darüberhinaus werden auch die kernnahen Zustände durch die chemische Umgebung beeinflusst. Diese Wechselwirkung ist in der Regel nicht zufriedenstellend mathematisch beschreibbar, da die äußeren chemischen Potentiale ebenfalls in ihren angeregten Zuständen beschrieben werden müssen [49]. Eine weitere Schwierigkeit ist, dass die 'fertigen' Augerelektronen auf ihrem Weg durch den Kristall mit den Kristallelektronen wechselwirken (Beugungseffekte, inelastische Streuung etc.). Als nullte Näherung wird die Wechselwirkung des Augerprozesses mit der chemischen Umgebung durch eine 'chemische Verschiebung' der Potentiale angenommen. Durch einen Vergleich mit empirisch gewonnenen Daten lassen sich so Elektronenverschiebungen (z.B. bei ionogenen Verbindungen) nachweisen [50].

Auf der anderen Seite ist die Augerelektronenspektroskopie für die qualitative chemische Analyse problemlos [51]. Das gemessene Spektrum wird mit publizierten Spektren verglichen, da alle Elemente mit Ausnahme von Wasserstoff und Helium charakteristische KLL, LMM und MNN Augerübergänge im Energiebereich von 0...2000 eV zeigen. Die stärksten Augerlinien liegen tabelliert vor (Standards: z.B. [52, 53]) und sind für die in dieser Arbeit wichtigen Systeme im Anhang aufgeführt.

Die quantitative chemische Analyse ist dagegen schon etwas schwieriger, da am Augerprozess sehr viele Parameter beteiligt sind. Die Intensität einer Augerlinie des Elements i ist nach [53]:

$$N(E) = g(E) \cdot J \cdot r_i^x \cdot \sum_{n=0}^{\infty} (N_i^x)_n \sigma_i \exp\left(\frac{-nd^x}{\lambda_i \cos \theta}\right) \quad (3.18)$$

mit

- $g(E)$ Transmissionsfunktion des Analysators
- J Elektronenfluss des Primärstrahls
- r_i^x Rückstreufaktor (*backscattering factor*)
- $(N_i^x)_n$ Anzahl der Atome pro Fläche der n ten Ebene (die 0te Ebene ist die Oberfläche)
- σ_i *cross section* (Wahrscheinlichkeit) der Augerelektronenemission
- d^x interatomarer Abstand zwischen den Ebenen
- λ_i mittlere freie Weglänge der Elektronen
- θ Austrittswinkel der Elektronen relativ zur Oberflächennormalen.

Viele dieser Parameter können nicht absolut berechnet werden. Daher wird ein Kalibrierstandard verwendet, um die Zusammensetzung einer binären Legierung zu bestimmen. Dieser ist im Anhang aufgeführt.

Die Abhängigkeit des Signals von der Austrittstiefe und des Emissionswinkel kann zur Detektion der Elementverteilung an der Oberfläche genutzt werden.

4. HERSTELLUNG EPITAKTISCHER SCHICHTEN

Mit Ausnahme sehr spezieller Verfahren zur Herstellung amorpher Materialien führt ein Phasenübergang gasförmig-fest zu einem kristallinen Wachstum. Dieser unter Umständen sehr komplexe Vorgang wird jedoch von vielen äußeren Bedingungen beeinflusst und verändert. Ein gezielt manipulierbares und kontrollierbares Kristallwachstum (*'Materials Engineering'*) führte zur Entwicklung der Molekularstrahlepitaxie, deren Grundlagen im folgenden näher erläutert werden sollen.

Die Molekularstrahlepitaxie (engl. *molecular beam epitaxy*, MBE) bezeichnet Prozesse, bei denen ein atomarer oder molekularer Strahl definierter Zusammensetzung aus einer oder mehrerer Komponenten im Ultrahochvakuum auf ein Substrat gerichtet wird und auf diesem aufgrund chemischer Reaktionen in *einkristalliner Form* kondensiert [23, 57, 58, 59]. Die MBE stellt sowohl große Anforderungen an das experimentelle Equipment als auch große Erwartungen an das Ergebnis: Eine einkristalline Schicht definierter chemischer Zusammensetzung und Struktur. Die Auswahl eines geeigneten einkristallinen Substrates und optimierter Wachstumsbedingungen (im wesentlichen Substrattemperatur und Wachstumsrate) in einer Ultrahochvakuumumgebung gewährleistet das Wachstum einer einkristallinen Schicht hoher Perfektion. Ein wesentlicher Vorteil der Molekularstrahlepitaxie gegenüber anderen Epitaxieformen ist die Möglichkeit der Verwendung verschiedenster *in-situ* Charakterisierungsmethoden. Neben der Kontrolle der Wachstumsparameter haben sich einige Methoden zu Standardverfahren in der Festkörperphysik etabliert. In den folgenden Abschnitten werden die theoretischen Grundlagen der Molekularstrahlepitaxie dargestellt, soweit sie für das Verständnis der Arbeit relevant sind.

Zunächst werden einige allgemeine Grundlagen der Oberflächenphysik und der phänomenologischen Wachstumstheorien dargelegt. Es folgt der experimentelle Aufbau. Die Vielzahl der im Rahmen dieser Dissertation behandelten Materialsysteme wird dazu benutzt, allgemeine Trends mit Hilfe phänomenologischer Theorien aufzustellen. Abweichungen und Besonderheiten spezieller Wachstumsmoden erfordern jedoch eine genauere Vorgehensweise. Die dort benötigten Modelle werden anhand der jeweilig konkreten Problemstellung in den Ergebnisabschnitten der Dissertation behandelt.

4.1 Grenzschrift und Orientierung

Die Orientierung macht per Definition das Wesen der Epitaxie aus bzw. ist die Voraussetzung für das Zustandekommen der einkristallinen Schicht. Die Anordnung

von Schicht- und Substratgitter relativ zueinander lässt sich durch vier Parameter charakterisieren [58]. Üblich und anschaulich ist die Angabe von

- zwei parallelen Netzebenen
(hkl) Schicht || ($h'k'l'$) Substrat (= Auflage)
- und zwei koinzidierenden Gittergeraden in diesen Netzebenen
[uvw] Schicht || [$u'v'w'$] Substrat (= azimuthale Orientierung).

Außer für den Fall der Homoepitaxie werden Schicht und Substrat durch eine Grenzfläche getrennt. Die potentielle Energie dieser Grenzfläche wird entscheidend über die Größe der sog. Gitterfehlانpassung (engl. *misfit*) f beeinflusst:

$$f = \frac{a_S - a_E}{a_E} \quad (4.1)$$

Dabei ist a_S die *in-plane* Volumengitterkonstante des Substrates, a_E die des Schichtmaterials. Die Anpassung des Epilayers an die Gitterkonstante des Substrates kann auf verschiedene Arten erfolgen:

- inkohärentes Wachstum: Es gibt keine periodische oder langreichweitige Anpassung.
- kohärentes (oder pseudomorphes) Wachstum: Hier wird die epitaktische Schicht in Richtung der Wachstumsebene im Fall einer positiven Gitterfehlانpassung ($f > 0$) um die Differenz der Gitterkonstante gedehnt, im Fall einer negativen Gitterfehlانpassung gestaucht. Theoretisch wird auch auf das Substrat die gleiche Kraft ausgeübt (actio=reactio). Da dieses jedoch sehr viel dicker ist als die Schicht, kann die resultierende Verformung vernachlässigt werden.
- Semikohärentes Wachstum findet nach plastischer Relaxation der epitaktischen Schicht (Einbau von Versetzungen) statt.

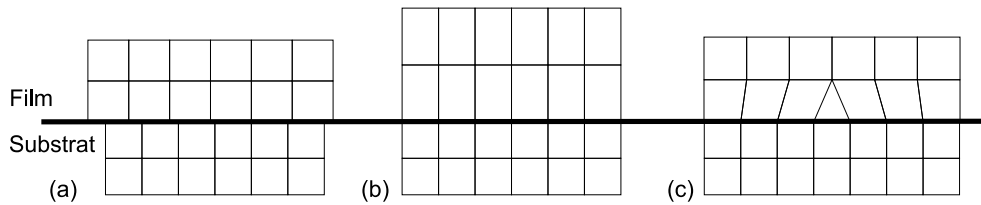


Fig. 4.1: (a) inkohärentes, (b) pseudomorphes und (c) semikohärentes Wachstum.

In Abbildung 4.1 sind die oben beschriebenen Punkte schematisch dargestellt. Das gitterangepaßte Wachstum wird mit einer zur Schichtdicke proportionalen Spannungsenergie erkauft [59]. Ist die Summe der Energien der möglichen Gitterversetzungen größer als die Spannungsenergie, so kann das Gitter plastisch relaxieren (\Rightarrow semikohärentes Wachstum). Die Schichtdicke zu diesem Zeitpunkt wird als kritische

Schichtdicke bezeichnet. Der Zeitpunkt der Relaxation hängt entscheidend von der Größe der Gitterfehlانpassung und den mechanischen Eigenschaften des Schichtmaterials ab. Darüberhinaus spielen die Art und Richtung der Versetzungen und deren Energien eine große Rolle. Diese Größen sind allerdings materialspezifisch und experimentell wie theoretisch schwierig zu ermitteln.

Durch gitterangepasstes Wachstum lassen sich Materialien mit Kristallstrukturen herstellen, die in der Natur nicht existieren. Ein populäres Beispiel ist Ni auf Cu [73]. Der ferromagnetische Ni-Film wird tetragonal verzerrt, so dass sich seine magnetischen Eigenschaften verändern (Curie-Temperatur und magnetische Anisotropie). Ein ähnlicher Effekt wurde für die veränderte Curie-Temperatur von verspannten $\text{Mn}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Filmen vorgeschlagen [74, 75].

Die Bildung von Gitterfehlern (Versetzungen, Inseln etc.), die mit steigender Gitterfehlانpassung immer wahrscheinlicher werden, verringert die Perfektion eines epitaktischen Films. In der Regel wird daher versucht, die Gitterfehlانpassung so klein wie möglich zu halten [59].

Außer durch gitterangepasstes Wachstum können Verspannungen im Film durch Stöchiometrie- oder Morphologieänderungen während des Wachstumsprozesses [58] oder durch thermische Spannungen erzeugt werden. Letztere entstehen, wenn Film und Substrat unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten besitzen. Wird bei hohen Substrattemperaturen aufgewachsen, so kommt es nach Abkühlung auf Raum- (oder Mess-) Temperatur zu einer Verspannung zwischen Film und Substrat (engl. *clamping*). Diese Verspannungen können daher auch bei polykristallinen Filmen auftreten [60]. Ein vergleichbarer Effekt ist beobachtbar, wenn der Film nachträglich in seiner mikroskopischen Struktur verändert wird, z.B. durch Wasserstoffbeladung bei sog. 'schaltbaren Spiegeln' [76, 79]. Der Abbau der in diesem Fall sehr großen Verspannung führt zu interessanten neuen Effekten, die in Kapitel 7.2 diskutiert werden.

4.2 Atomare Prozesse auf einkristallinen Oberflächen

Das Wachstum epitaktischer Schichten wird durch eine Vielzahl atomarer Prozesse bestimmt. Eine ausführliche Betrachtung der wesentlichen Wachstumsmechanismen findet sich bei [23, 58, 59, 60]. Der MBE-Prozess kann in drei Teile gesplittet werden: Den externen Transport, die Nukleation (Keimbildung) und die Oberflächendiffusion mit schlussendlicher Anlagerung an den Kristall. Die Prozesse sind schematisch in Abbildung 4.2 am sogenannten Kosselkristall dargestellt.

Die Adsorption des aufwachsenden Materials in atomarer oder molekularer Form bildet die Voraussetzung für das epitaktische Wachstum. Wenn das Material in molekularer Form adsorbiert wird (z.B. Bi, siehe [61]), so muss es zuerst auf der Oberfläche dissoziieren, bevor die Moleküle in den Kristallverband eingebaut werden kann. Nach der Adsorption kann das Material während der gesamten Diffusionsphase auf der Oberfläche diffundieren. Unterstützt durch die Diffusion der Adatome können diese auf der Oberfläche *kink*-Positionen (= Eckplatz mit hoher potentieller Energie, siehe Abbildung 4.2) einnehmen. Dies ist dadurch möglich, dass sich

ein Atom an eine Wachstumsinsel anschliesst, oder dass ein Adatom an einem Gitterbaufehler gebunden wird. Es besteht allerdings auch die Möglichkeit, dass ein Adatom nach einer gewissen Zeit auf der Oberfläche wieder desorbiert. Das Verhältnis zwischen Adsorption und Desorption wird Haftkoeffizient h genannt. Eine hohe Adatombeweglichkeit minimiert die Wahrscheinlichkeit von Gitterbaufehlern [58]. An dieser Stelle soll die in der Materialwissenschaft übliche Einheit Monolage (ML)

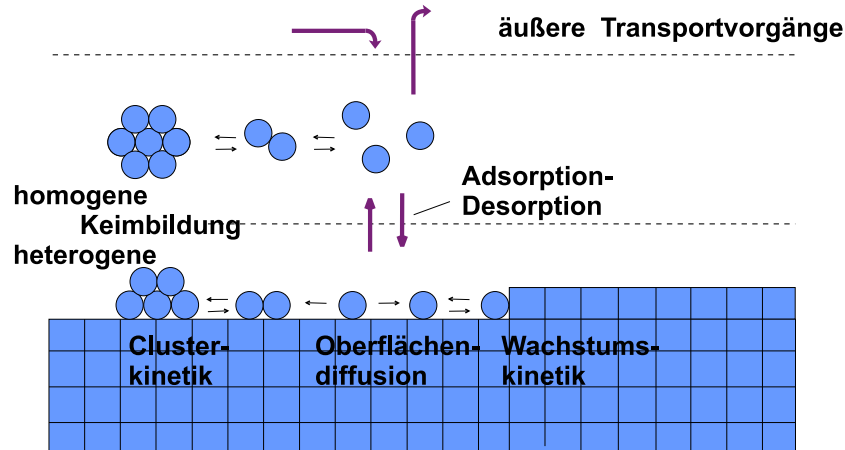


Fig. 4.2: Schematische Darstellung der Prozesse zwischen der Gasphase und dem kristallinen Zustand. Aus [58].

definiert werden. Die Dicke einer Monolage a_{ML} eines isotropen Materials mit Dichte ρ , der Zahl an Atomen pro Einheitszelle n und dem Molekulargewicht der Einheitszelle M ist [23]:

$$\rho \cdot n \cdot N_A \cdot a_{ML} = M$$

N_A ist die Avogadrokonstante. Bei kristallinen Schichten muss die Orientierung berücksichtigt werden.

Unter energetischen Gesichtspunkten sind die Adatombindungsenergien E_A und die Diffusionsenergien E_D die zentralen materialspezifischen Größen. Zusammen mit den äußeren Transportvorgängen und der Substrattemperatur bestimmen sie im wesentlichen die kinetischen Abläufe auf der Oberfläche.

Aufbauend auf dieser qualitativen Beschreibung lassen sich zwei grundlegende Prozessverfahren zur Herstellung möglichst perfekter Kristalle diskutieren: Verfahren, die Wachstumsbedingungen anstreben,

1. bei denen die Desorption die Diffusion begrenzt,
2. bei denen die Anlagerung an Stufen oder Wachstumsinseln den Diffusionsvorgang abbricht.

Das erste Verfahren wird häufig in der Halbleiterepitaxie verwendet (z.B. GaAs). Der Haftkoeffizient von Ga ist nahezu Eins innerhalb des üblichen Temperaturbereichs und bestimmt die Wachstumsrate. Die Arsen-Abscheiderate wird um ein

Vielfaches höher eingestellt als die des Ga. Eine hohe Substrattemperatur ermöglicht den stöchiometrischen Einbau des As in die GaAs-Oberfläche, da das überschüssige As wieder desorbiert.

Für die meisten Übergangs- und Edelmetalle ist die Adsorptionsenergie jedoch wesentlich größer als die Diffusionsenergie. Die Diffusion wird daher nicht durch die Desorption, sondern durch die Anlagerung an Gitterfehler (Stufen etc.) begrenzt. Diese nehmen mit höherer Temperatur bis hin zum Schmelzen zu (thermische Rauigkeit). Eine Abschätzung des Optimums zwischen Adatombeweglichkeit und Rauigkeit führt zur sog. 'Goldenen Regel der Epitaxie': *Die optimale Substrattemperatur für eine Wachstumsrate von 1 ML/s liegt bei ca. 2/3 der Schmelztemperatur* [60].

4.3 Kristallwachstumsmoden

Bisher nicht betrachtet wurden der Verlauf des Kristallwachstums und der Einfluß des Substrats auf das Ergebnis des Schichtwachstums. Da die Detailvorgänge sehr komplex sind, wird für eine erste Abschätzung eine phänomenologische Unterteilung des Kristallwachstum in drei Wachstumsmoden vorgenommen, die in Abbildung 4.3 dargestellt sind. Basierend auf der Arbeit von Bauer [62] lassen sich die einzelnen Moden erklären, wenn man die freien Energien der Oberfläche zwischen Substrat und Vakuum γ_{SV} , zwischen Epilayer und Vakuum γ_{EV} und die freie Energie zwischen

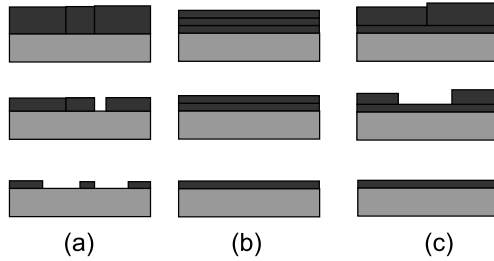


Fig. 4.3: Schematische Darstellung der drei Wachstumsmoden: (a) Volmer-Weber, (b) Frank-van der Merwe, (c) Stranski-Krastanov.

Substrat und Epilayer γ_{SE} (sog. Grenzflächen- oder *Interface*energie) in Beziehung setzt. Im Fall

$$\gamma_{EV} + \gamma_{SE} < \gamma_{SV} \quad (4.2)$$

wird die Gesamtenergie des Systems minimiert, wenn die jeweilige Oberfläche möglichst vollständig bedeckt wird. Bleibt die Relation über die Gesamtschichtdicke erhalten, bildet sich ein sogenanntes Frank-van-der-Merwe- oder *layer-by-layer* Wachstum aus [62]. Gilt im Gegensatz dazu

$$\gamma_{EV} + \gamma_{SE} > \gamma_{SV}, \quad (4.3)$$

so ist die Bildung von dreidimensionalen Wachstumsinseln auf der Oberfläche thermodynamisch bevorzugt. Ein solches Wachstum nennt man auch Volmer-Weber-Mode [62, 63]. Ferner existiert eine dritte Wachstumsmode, die Stranski-Krastanov-Mode, die in gewisser Weise eine Zwischenstellung zwischen beiden Moden einnimmt [62, 64]. Sie zeichnet sich dadurch aus, dass es, nachdem mit der Startbedingung

(4.2) eine gewisse Anzahl von Monolagen in einer van-der-Merwe-Mode aufwachsen, für das weitere Wachstum energetisch vorteilhafter ist, Wachstumsinseln zu bilden. Diese Mode findet sich häufig bei Systemen mit starker (negativer) Wechselwirkung zwischen Substrat und Epilayer, deren Einfluss mit steigender Schichtdicke abnimmt. Eine andere Ursache ist das Auftreten von Verspannungen im wachsenden Kristall, deren Energie mit der Schichtdicke zunimmt.

Die Oberflächenenergien der meisten Metalle sind signifikant größer als die von Isolatorkristallen. Das bedeutet, dass bei Vernachlässigung der Grenzflächenenergie eine Volmer-Weber-Mode für das Wachstum dieser Metalle auf Isolatoren vorhergesagt wird [62].

4.4 Experimenteller Aufbau

Die MBE ist in einem Reinraum untergebracht, in dem auch die Probenpräparation und -aufbereitung stattfindet. Das UHV-System kann in zwei Teile aufgeteilt werden, die Analysenkammer mit UPS (*Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*) und AES (*Auger Electron Spectroscopy*) und die Wachstumskammer. Beide Kammern sind über eine Schleuse miteinander verbunden (sog. *Load-Lock*), diese wird mit Hilfe einer 450 l/s Turbomolekularpumpe (Balzers 520) und einer Drehschieberpumpe evakuiert [80]. Die Wachstumskammer ist mit einer 400 l/s Ionengetterpumpe und einer Titansublimationspumpe ausgerüstet, die über ein UHV-Ventil an die Kammer angebaut sind. Ein Kühlmantel für LN₂ ist oberhalb der Verdampferebene in die Kammer eingebaut und bedeckt die gesamten Kammerwände. Auf diese Weise kann im UHV-System ein Druck von ca. $5 \cdot 10^{-11}$ mbar erzeugt werden [81].

Am wassergekühlten Boden der Wachstumskammer sind sechs Quellenports für die Festkörper-Effusionsquellen angebracht. Diese sind so angeordnet, dass die Hauptachse der Quellen auf das Zentrum des Substrathalters zeigen. Zusätzlich besitzt das MBE-System einen Flansch für den Elektronenstrahlverdampfer. Abbildung 4.4 gibt einen schematischen Überblick über die geometrische Anordnung des MBE-Systems.

Der Substrathalter besteht aus einer Tantalheizung, unter die ein Molybdänprobenhalter mit Hilfe einer Auflage geführt wird. Der Probenhalter kann um 360° um die Hauptachse gedreht werden, so dass sich ein beliebiger Azimut für den Elektronenstrahl des RHEED-Systems einstellen lässt. Theoretische Grundlagen zur Funktionsweise von RHEED finden sich in Kapitel 3.1. Das RHEED-System besteht im wesentlichen aus einer Elektronenkanone, einem Fluoreszenzschirm und einer Rechner-Auswerteeinheit. Mit Hilfe der Elektronenkanone kann ein Elektronenstrahl mit Elektronenenergien bis zu 35 keV unter einem Einfallswinkel θ ($0 < \theta < 2^\circ$) und einem beliebigen Azimut ϕ auf die Proben fokussiert werden. Auf der gegenüberliegenden Seite der Elektronenkanone ist ein Leuchtschirm angebracht, auf dem ein Beugungsbild der zu untersuchenden Oberfläche entsteht. Die Beugungsbilder des RHEED-Systems können zusätzlich mit Hilfe einer Kamera, einer PC-Einsteckkarte und einer Auswerte-Software auf einem PC weiterverarbeitet werden.

Ein Hauptschutter unterhalb des Manipulators gestattet das Öffnen der Effusionszellen und des Elektronenstrahlverdampfers, ohne den Manipulator bzw. die Probe

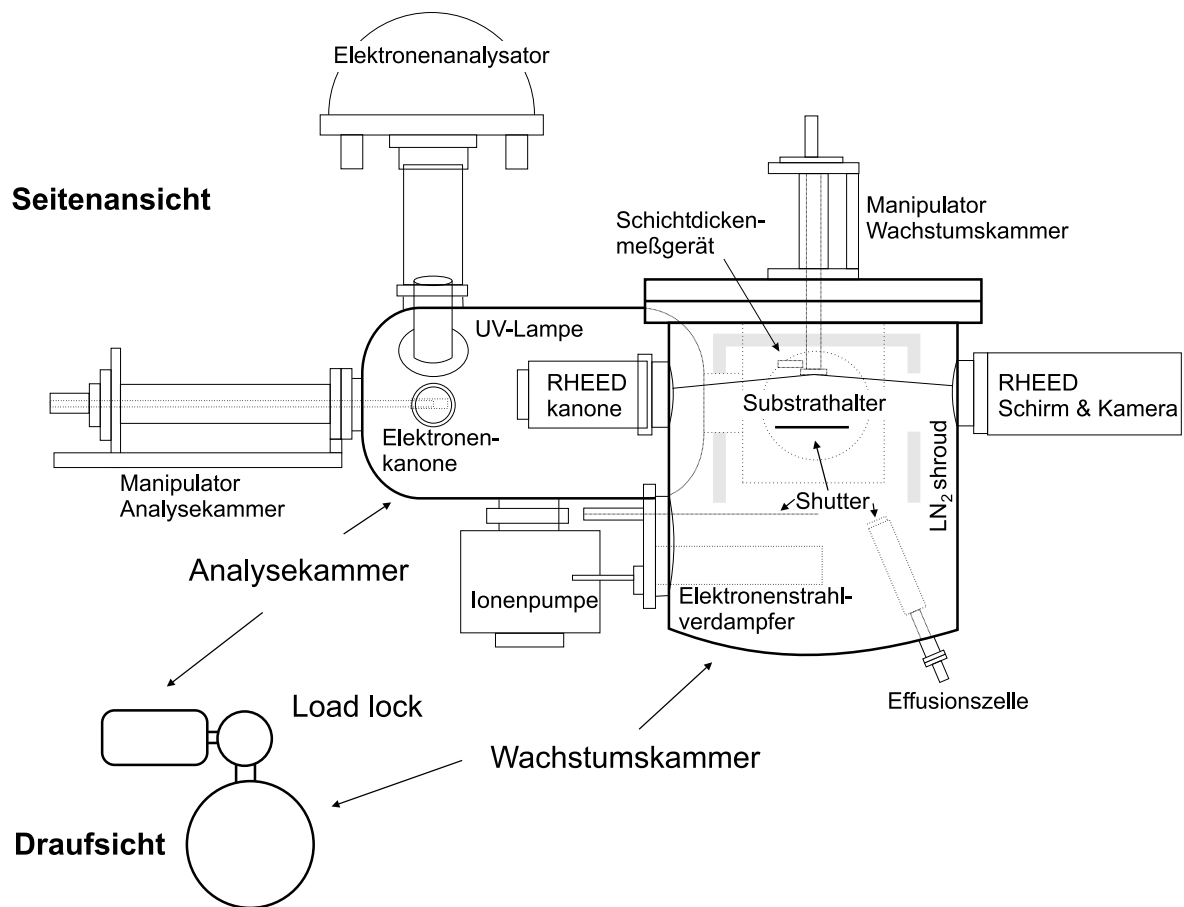


Fig. 4.4: Schematische Darstellung der wesentlichen Komponenten des MBE-Systems.

zu bedampfen. Mit Hilfe des Substrat-Manipulators lässt sich die Probe im UHV in x, y und z-Richtung verschieben. Der Substrathalter besteht aus einer Molybdän-Scheibe, die in der Nähe der Heizspiralen befestigt wird. Die Regelung der Temperatur bzw. Heizleistung wird dabei von einem PID-Regler (*Proportional Integral Differential*) übernommen. Die Heizung des Substrates geschieht dabei über die Strahlungswärme der Tantaldrathheizung. Die Messung der Temperatur wird mit Hilfe eines Thermoelements, das in der Nähe der Substratheizung angebracht ist, durchgeführt.

Da die Positionierung des Thermoelements direkt an der Substratoberfläche nicht möglich ist, können zwischen der gemessenen Temperatur des Thermoelements und der wahren Substratoberflächentemperatur relativ große Diskrepanzen entstehen, so dass eine Kalibrierung der Substrattemperatur nötig ist.

Die Kalibrierung der Substrattemperatur wurde mit Hilfe der bekannten Schmelzpunkte von Blei ($T_{\text{Schmelz}} = 328^\circ\text{C}$), Indium ($T_{\text{Schmelz}} = 157^\circ\text{C}$) und Aluminium ($T_{\text{Schmelz}} = 620^\circ\text{C}$) und mittels der Deoxidationstemperatur von GaAs ($T_{\text{Deox}} = 583^\circ\text{C}$) durchgeführt [68, 61]. Die vom Thermoelement angezeigten Temperaturen können dann mit den Schmelztemperaturen bzw. der Deoxidationstemperatur verglichen werden. Abbildung 4.5 zeigt den schematischen Aufbau und die Kalibrierkurve.

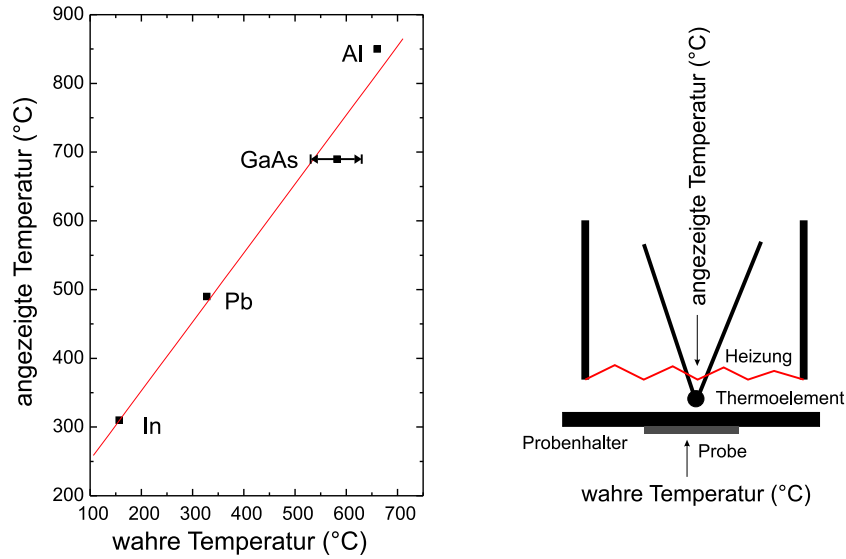


Fig. 4.5: Kalibrierkurve und Schemazeichnung der Probenheizung.

4.4.1 Effusionsquellen

Die Generation von homogenen Materialflüssen hoher Reinheit und hoher zeitlicher Konstanz stellt eine Grundvoraussetzung für eine erfolgreiche Molekularstrahlepitaxie dar. Die thermische Verdampfung fester Materialien ist die häufigste Methode, diese Materialflüsse zu realisieren. Basierend auf der kinetischen Gastheorie lässt sich die thermische Verdampfungsrate R (entspricht der Anzahl an Teilchen pro Zeiteinheit $\frac{dN}{dt}$ und Fläche A) von einer Oberfläche mit Hilfe der Hertz-Knudsen-Gleichung [23] beschreiben:

$$R = \frac{1}{A} \frac{dN}{dt} = \alpha_\nu (p_{eq} - p_0) \sqrt{\frac{N_A}{2\pi M k_B T}} \quad (4.4)$$

Dabei sind p_{eq} und p_0 der Sättigungs- und Hintergrunddampfdruck der verdampfenen Materialien. Der Hintergrunddampfdruck kann für MBE-Systeme ($p_0 < 1 \cdot 10^{-9}$ mbar) vernachlässigt werden. N_A ist die Avogadrokonstante, M das Molekulargewicht, k_B die Boltzmannkonstante und T die Verdampfungstemperatur. $\alpha_\nu (\leq 1)$ ist ein Verdampfungskoeffizient, mit dessen Hilfe berücksichtigt wird, dass die Verdampfung immer kleiner oder gleich dem theoretischen Wert ist. Eine Abweichung vom theoretischen Wert kann z.B. durch Verunreinigungen auf der Oberfläche hervorgerufen werden [23]. Der Sättigungsdampfdruck eines festen Stoffes ist eine eindeutige Funktion der Temperatur [65]:

$$p_{eq} = C \cdot e^{\frac{-\Delta H}{k_B T}} \quad (4.5)$$

Dabei ist C eine materialabhängige Konstante, ΔH die Sublimationsenthalpie. Unter zusätzlicher Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Sublimationswärme

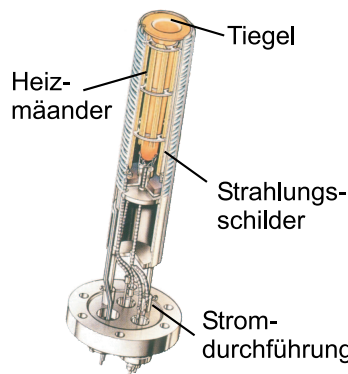


Fig. 4.6: Aufbau einer Effusionszelle vom LTC-Typ [23].

ergibt sich ein komplizierterer Zusammenhang [23]. Innerhalb kleiner Temperaturintervalle kann dies vernachlässigt werden, so dass sich mit $R \propto p_{eq}$ (Gleichung (4.4)) ein linearer Zusammenhang zwischen $\ln R$ und der reziproken Temperatur ergibt. Vom experimentellen Gesichtspunkt ist es wichtig, eine absolute Abscheiderate von ca. 1 Ml/s am Ort des Substrates zu erreichen. Dies hängt, wie oben gezeigt, hauptsächlich von der Materialkonstante ΔH ab. Für Materialien mit kleinerer Sublimationsenergie (z.B. Bi) reichen daher Betriebstemperaturen um 600°C, andere müssen bei Temperaturen größer 1000°C verdampft werden (siehe Tab. 4.1, eine Zusammenstellung von Abscheideraten und Verdampfungstemperatur für MBE findet sich in [82]). Dies stellt eine hohe Anforderung an die benutzten Effusionszellen. Sogenannte LTC (*low temperature cell*) - Typen können mit Temperaturen bis 1000°C betrieben werden, bei höheren Temperaturen kann es zum Zersetzen von Isolierbauteilen (meistens Bornitrid) kommen. Der typische Aufbau einer Effusionszelle ist in Abbildung 4.4.1 gezeigt.

Verdampfungs- material	Tiegel- material	Betriebs- temperatur [°C]	Wachstums- rate [$\text{\AA}/\text{s}$]	Zelltyp
Mn	Mo	1050	0.1	HTC
Cr	Mo	1400	0.1	HTC
Bi	Mo	600	0.6	LTC
Eu	Ta	650	1.5	LTC
CaF ₂	Ta	1300	0.5	HLC

Tab. 4.1: Tiegelmateriale, typische Betriebstemperatur und Wachstumsraten und Zelltyp der benutzten Effusionszellen.

HTC (*high temperature cell*) - Typen sind konstruktiv derart gestaltet, dass neben dem Tiegel ausschließlich Bauteile aus hochsiedenden Metallen (Ta, Nb, Mo o.ä.) in Kontakt mit der hohen Betriebstemperatur kommen. Dieser Typ kann mit Temperaturen bis zu 2000°C betrieben werden [81]. Tabelle 4.1 listet die verwendeten Materialien und Zelltypen auf. Eine Besonderheit stellt die HLC- (*hot lip cell*)-Quelle dar. Materialien, die im festen Zustand verdampft werden (z.B. CaF₂), können sich an kühleren Orten noch innerhalb des Verdampfungstiegels abscheiden und damit die Quelle 'zuwachsen'. Um dies zu vermeiden, wird die Tiegeloberkante (die 'Lippe') auf einer etwas höheren Temperatur als das zu verdampfende Material gehalten.

4.4.2 Elektronenstrahlverdampfer

Die Verdampfung von Materialien wie Pt oder Nb erfordert Temperaturen von über 2000°C. Für diese Materialien wird ein Elektronenstrahlverdampfer verwendet. Literatur zu Verdampfungscharakteristika findet man in [82, 83]. Das Prinzip des Elektronenstrahlverdampfers basiert auf der lokalen Erhitzung einer Materialoberfläche durch den Beschuß mit hochenergetischen Elektronen ($E = 5 \dots 10$ keV). Das Material befindet sich in einer wassergekühlten Tiegelhalterung, so dass an der Materialoberfläche bis zu 3000°C erreicht werden können bei gleichzeitiger nur moderater Erwärmung des Tiegels. Die Tiegelhalterung ist als Revolver konstruiert, um vier verschiedene Materialien (Pt, Pd, Nb, Y) verdampfen zu können.

Im Gegensatz zu den thermischen Quellen gibt es keine eindeutige Zuordnung von äußeren Parametern (z.B. Temperatur oder Leistung) zur Verdampfungsrate der Quelle. Daher muss die Rate des Verdampfers simultan kontrolliert und gesteuert werden, um einen stabilen Materialfluss über einen großen Zeitraum zu gewährleisten (*rate-controller* mit Schwingquarz).

4.4.3 Schichtdickenmessgerät

Mit dem *Deposition Rate Controller* STC-200 kann *in-situ* die Wachstumsrate sowohl der thermischen Quellen als auch des Elektronenstrahlverdampfers verfolgt werden (siehe auch [84]). Die Schichtdickenänderung auf einem Messquarz in der Nähe des Substrathalters wird als Referenz zur Wachstumsrate der Schicht herangezogen. Darüberhinaus fungiert der *rate-controller* nicht nur als Messinstrument, sondern wird auch zur aktiven Kontrolle des Elektronenstrahlverdampfers und der *Shutter* herangezogen.

Der *rate-controller* benutzt die Änderung der Resonanzfrequenz eines Schwingquarzes beim Aufwachsen einer trägen Masse (Schicht) auf ihm. Das Gerät muss für jede Quelle und Quellenmaterial kalibriert werden, indem Probeschichten mit Hilfe eines Nadelschichtdickenmessgeräts ¹ vermessen und mit der Sensoranzeige in Beziehung gesetzt werden.

Mit Hilfe des *rate-controllers* erhält man Aussagen über die absolute Schichtdicke und über eine interne numerische Differentiation die Rate einer Quelle. Der Fehler der Schichtdickenmessung beruht zum größten Teil auf ungenauen Schichtparametern (Kalibrierung) und auf der starken Temperaturabhängigkeit der Schwingquarzresonanzfrequenz. Der relative Fehler der Schichtdickenmessung liegt nach Erfahrungswerten bei ca. 10% vom angezeigten Wert [84].

4.5 Übersicht über die hergestellten Schichtsysteme

Im folgenden sind die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schichtsysteme als Nachweis und Referenz für etwaige Untersuchungen in der Zukunft aufgeführt.

¹ Dektak im Institut für Halbleitertechnik

1. Bi auf $\text{BaF}_2(111)$: Epitaktisches Inselwachstum ($\text{Bi } (0001) \parallel \text{BaF}_2(111)$) bei $T_{\text{sub}} = 400 \text{ K}$, $R = 0.5 \dots 2.0 \text{ \AA}$. Koaleszenz findet nach ca. 10 nm statt. Die Rauigkeit der Oberfläche ist abhängig von der Substrattemperatur (Facettierung) [61].
2. Bi auf GaAs (111): Komplizierte Grenzflächenreaktion führt zu polykristallinen Inselwachstum, bei größeren Schichtdicken ($> 2 \text{ nm}$) Ansätze von Rekristallisation des Bi, vergl. [61, 67]. $T_{\text{sub}} = 400 \text{ K}$, $R = 0.5 \dots 2.0 \text{ \AA}$.
3. Mn auf Bi (111): Komplizierte Grenzflächenreaktion führt zu polykristallinen Inselwachstum (Entstehung von Mn-*clustern*, UPS/RHEED-Analyse). $T_{\text{sub}} = 400 \text{ K}$, $R = 0.1 \dots 1.0 \text{ \AA}$. Mittels Anlassen der Schicht auf $T_{\text{sub}} = 520 \text{ K}$ können ferromagnetische MnBi-*cluster* präpariert werden [61].
4. Pt auf GaAs (001): Bildung einer Ga-As-Pt-Oberflächenlegierung bei $T_{\text{sub}} = 400 \text{ K}$ (UPS-Analyse). Aufgrund des *in-plane*-Gitterkonstantenverhältnis von $a_{\parallel}^{\text{GaAs}}/a_{\parallel}^{\text{Pt}} \simeq \sqrt{2}$ sind die Orientierungen Pt (001) und Pt (110) nebeneinander möglich (RHEED/XRD-Analyse), Inselwachstum.
5. Pt auf $\text{SrTiO}_3(111)$: Epitaktisches Inselwachstum ($\text{Pt } (111) \parallel \text{SrTiO}_3(111)$) bei $T_{\text{sub}} = 1200 \text{ K}$, $R = 0.1 \dots 0.5 \text{ \AA}$. Koaleszenz findet nach ca. 25 nm statt. Aufgrund der sehr kleinen Gitterfehlانpassung ergibt sich eine gute Kristallinität (XRD-Analyse). Die hohen Substrattemperaturen können zu Veränderungen am Substrat führen (Verarmung von O an der Oberfläche von $\text{SrTiO}_3(111)$ [70]). Die Epitaxie ist auch auf $\text{SrTiO}_3(001)$ möglich. Das Ersetzen von maximal 38 at.% Pt mit Mn bzw. von maximal 55 at.% Pt mit Cr ändert das epitaktische Wachstum nur unwesentlich. Hier werden jedoch Ordnungsvorgänge wichtig. Das System $\text{T}_x\text{Pt}_{1-x}$ ($\text{T} = \text{Cr}, \text{Mn}$) auf SrTiO_3 ist das Standardsystem in dieser Arbeit.
6. Pd auf $\text{SrTiO}_3(111)$: Epitaktisches Inselwachstum ($\text{Pd } (111) \parallel \text{SrTiO}_3(111)$) bei $T_{\text{sub}} = 1200 \text{ K}$, $R = 0.1 \dots 0.5 \text{ \AA}$. Koaleszenz findet nach ca. 25 nm statt. Aufgrund der sehr kleinen Gitterfehlانpassung ergibt sich eine sehr gute Kristallinität.
7. Cr auf $\text{CrPt}_3(001)$: Bei $T_{\text{sub}} = 400 \text{ K}$ lässt sich Cr pseudomorph in fct-Kristallstruktur wachsen (RHEED-Analyse). Nach 2 ML findet die Relaxation in die natürliche bcc-Phase mit anschließendem Inselwachstum statt.
8. Y auf $\text{CaF}_2(111)$: Glattes, epitaktisches Inselwachstum ($\text{Y } (0001) \parallel \text{CaF}_2(111)$, RHEED-Analyse) bei $T_{\text{sub}} = 1000 \text{ K}$, $R = 0.5 \dots 2.0 \text{ \AA}$. Koaleszenz findet nach ca. 1 ML statt. Grenzflächenreaktion führt zu einer Fluorkontamination der Yttriumschicht. Das Fluor spielt wahrscheinlich eine Rolle als *surfactant* während des Wachstums (AES-Analyse, vergl.[71]).
9. Y auf $\text{BaF}_2(111)$: Stranski-Krastanov-Wachstum ($\text{Y } (0001) \parallel \text{CaF}_2(111)$) bei $T_{\text{sub}} = 700 \text{ K}$, $R = 0.5 \dots 2.0 \text{ \AA}$. Ähnliches Verhalten des Fluors wie Y auf CaF_2 [178].

10. Y auf Nb (110): Sehr glattes epitaktisches Wachstum (Y (0001)||Nb(110), *step-flow*-Wachstum) bei $T_{sub} = 1000$ K, $R = 0.5...2.0$ Å [77, 78].
11. Y auf Pd (111): Bildung einer geordneten, kristallinen und glatten Oberflächenlegierung Y_xPd_{1-x} bei $T_{sub} = 600$ K, $R = 0.5...2.0$ Å (RHEED-Analyse), amorph bzw. polykristallin bei niedrigeren Substrattemperaturen.
12. Pd auf Y (0001): Inselbildung einer geordneten, kristallinen Oberflächenlegierung Y_xPd_{1-x} bei $T_{sub} = 600$ K, $R = 0.5...2.0$ Å (RHEED-Analyse), bei niedrigeren Substrattemperaturen ($T_{sub} = 300$ K) bzw. Unterbindung der Interdiffusion z.B. durch Oxidierung der Oberfläche Entstehung von polykristallinen Pd-*clustern*.
13. Eu auf CaF_2 (111): Stranski-Krastanov-Wachstum (Eu (110)|| CaF_2 (111), RHEED und XRD-Analyse) bei $T_{sub} = 520$ K, $R = 0.5...2.0$ Å. Ähnliches Verhalten des Fluors wie bei Y auf CaF_2 .

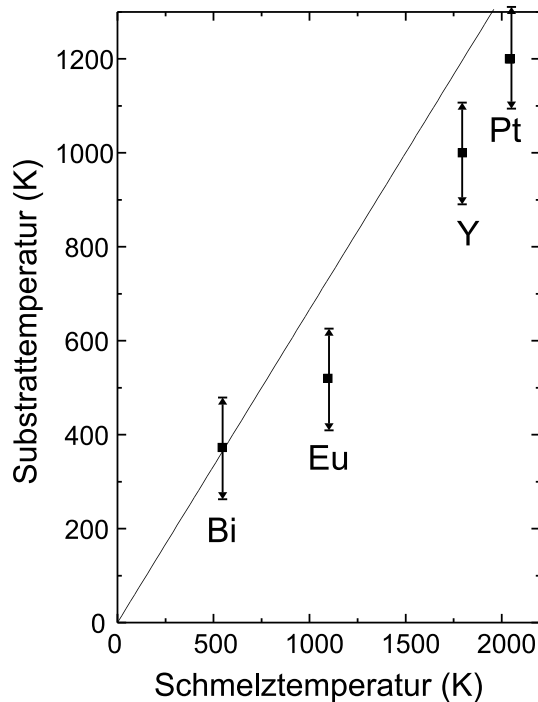


Fig. 4.7: Optimale Substrattemperatur ($\Delta T_{sub}^{opt} \simeq 100$ K) für das epitaktische Wachstum als Funktion der Schmelztemperatur des Aufdampfmaterials. Die Wachstumsrate lag in allen Fällen bei 0.1...1 ML/s. Die Linie entspricht der Goldenen Regel.

Die Gültigkeit der Goldenen Regel der Epitaxie lässt sich anhand der im Rahmen dieser Arbeit experimentell gewonnenen optimalen Wachstumsparameter überprüfen, die in der Figur 4.7 zusammengefasst sind. Auch die Antizipierung der Wachstumsmoden durch einen Vergleich der Oberflächenenergien von Substrat und Schicht wird durch die experimentelle Beobachtung bestätigt. Tabelle 4.2 stellt die Ergebnisse zusammen. Abweichungen von der Goldenen Regel (insbesondere bei hohen Temperaturen) und vom prognostizierten Wachstumsverhalten lassen sich auf die speziellen Aspekte der Materialsysteme zurückführen. Dazu gehören:

Film	Substrat	γ_E [mJ/m ²]	γ_S [mJ/m ²]	Mode
Bi	BaF ₂ (111)	550	280	raue VM
Bi	GaAs (111)	550	900	poly. SK
Mn	Bi (111)	1000	550	poly. VM
Pt	GaAs (001)	2550	900	raue VM
Pt	SrTiO ₃ (001)	2550	330	raue VM
Pt	SrTiO ₃ (111)	2550	<300	VM
Pd	SrTiO ₃ (111)	2400	<300	VM
Cr	Pt (001)	2400	2550	SK
Y	CaF ₂ (111)	1100	480	glatte VM
Y	BaF ₂ (111)	1100	280	SK
Y	Nb (110)	1100	2700	SF
Y	Pd (111)	1100	2400	raue FM
Pd	Y (0001)	2400	1100	poly. VM
Eu	CaF ₂ (111)	350	480	SK

Tab. 4.2: Vergleich von Oberflächenenergien [65, 66] und Wachstumsmoden der in dieser Arbeit untersuchten Schichtsysteme. VM bedeutet Vollmer-Weber Mode, SK Stranski-Krastanov Mode, SF *step-flow*-Wachstum und FM die Franck-van der Merwe Mode.

- Eine große (negative) Interfaceenergie aufgrund starker Wechselwirkungen zwischen Substrat und Schicht kann das Wachstum beeinflussen (z.B. Y, Eu auf CaF₂, siehe Kapitel 7.2).
- Wechselwirkungen zwischen Epilayer und Substrat können die Oberflächeneigenschaften verändern (z.B. Bi auf GaAs [61, 67]) oder zur Bildung von Oberflächenlegierungen führen [68].
- Die Moden beschreiben makroskopisches Verhalten. Die atomare Struktur bestimmt über die Gitterfehlpassung die Kristallinität und Orientierung (siehe z.B. Pt auf GaAs (001), es sind die (001) und (110) Orientierungen nebeneinander möglich [68]). Das mikroskopische Verhalten kann durch die Moden nicht bestimmt werden.
- Eine starke Verspannung bedingt eine mit der Schichtdicke anwachsende Verspannungsenergie, die über verschiedene Prozesse abgebaut werden kann (z.B. durch eine Phasentransformation von fct \rightarrow bcc für Cr auf CrPt₃(001)).
- Oberflächenenergien sind anisotrop (vergl. die Oberflächenenergie von SrTiO₃ (001) und (111) in Tabelle 4.2).
- Hohe Substrattemperaturen können zu Veränderungen am Substrat führen (Verarmung von O an der Oberfläche von SrTiO₃ (111) [70] oder F bei CaF₂ (111) [71]).

-
- Eine Fremdatomkontamination kann die Oberflächenenergie und -Diffusion herabsetzen [72], bei ihrem gezielten Einsatz spricht man von *surfactants* [59].
 - Die energetische Betrachtung von Bauer [62] beruht auf einer Gleichgewichtsthermodynamik. MBE-Wachstum ist jedoch ein Prozess fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht. Der Endzustand hängt deshalb vom gewählten Reaktionsweg ab. Der erreichte Zustand muss nicht notwendigerweise der (global) stabilste sein, sondern kann kinetisch limitiert ein metastabiler Zwischenzustand sein [59]. Ein Beispiel ist das sog. *step-flow*-Wachstum. Es führt zu der gleichen durchschnittlichen Oberflächenrauigkeit wie das Franck-van-der-Merwe-Wachstum, durchläuft jedoch einen anderen Mechanismus aufgrund spezieller Diffusionsprozesse (vergl. Abschnitt 6.2).

5. MORPHOLOGIE UND MAGNETISMUS VON MANGAN-WISMUT-FILMEN

MnBi ist das magneto-optische Material, über welches die widersprüchlichsten Ergebnisse nach Bekanntwerden seiner interessanten magnetischen und magneto-optischen Eigenschaften veröffentlicht wurden [86, 87]. Pirich und andere [88] fanden eine Koerzitivität von 100 kOe in MnBi-Volumenproben. Ebenfalls hohe Werte ($\simeq 25$ kOe) wurden kürzlich in unserer Gruppe [61, 89] in dünnen Schichten gefunden. Andere Gruppen veröffentlichten jedoch Werte zwischen 0.75 kOe [90] und 11 kOe [91], d.h. die Werte streuen um einen Faktor 100(!). Variationen findet man auch für das effektive magnetische Moment: Es variiert zwischen $3.84 \mu_B$ [92] und $3.95 \mu_B$ [93] pro Formeleinheit. Die magneto-optischen Eigenschaften zeigen ebenfalls keine klare Linie: Es wurden Werte für die Kerrdrehung bei einer Wellenlänge von 620 nm von -0.7° [91] über -1.1° [94] bis zu -3.2° [95] veröffentlicht. Ein Grund für diese Abweichungen ist sicherlich die schlechte Reproduzierbarkeit bei der Herstellung der Proben.

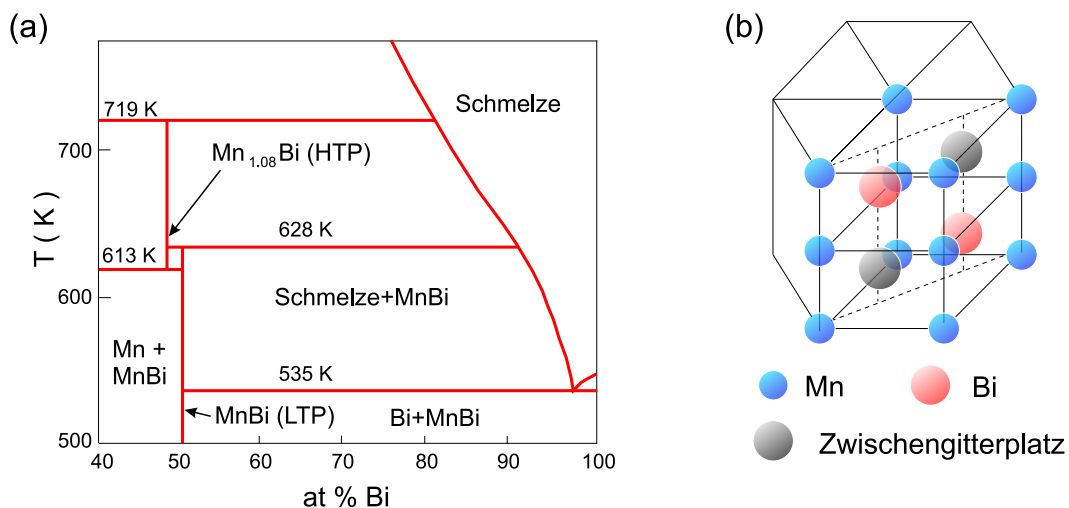


Fig. 5.1: (a) Phasendiagramm von Mn-Bi [96], (b) Kristallstruktur der intermetallischen Legierung MnBi.

Das komplizierte peritektische Phasendiagramm von Mn-Bi (siehe Abbildung 5.1(a), aus [96]) erschwert die Präparation von stöchiometrischem MnBi. Deshalb ist es bis heute nicht gelungen, homogene und glatte Filme ohne Inseln herzustellen.¹ Die Mor-

¹ Harder und andere [61, 89] veröffentlichten die erfolgreiche Präparation von epitaktischen

phologie der Filme beeinflusst jedoch in entscheidender Weise die magnetischen und magneto-optischen Eigenschaften. So konnte eine starke Abhängigkeit der Inseldichte und Größe von der nominellen Schichtdicke nachgewiesen werden [75]. Gleichzeitig variiert die maximale (negative) Kerrdrehung bei 620 nm zwischen -0.1° und -0.8° . Diese Erklärung kann damit als eine Möglichkeit für die Streuung der Literaturwerte angesehen werden. Neben der Schwierigkeit, die intrinsischen magnetischen und magneto-optischen Eigenschaften zu ermitteln, erschwert die Inselbildung, die auch in polykristallinen Filmen zu vielen Korngrenzen führt, die Anwendung als magneto-optisches Medium. Die Korngrenzen erzeugen beim Auslesen ein starkes Rauschen, welches das Signal/Rauschverhältnis drastisch verschlechtert [86].

Zum komplexen Phasendiagramm gehört auch die Bildung einer ortho-rhombischen Hochtemperaturphase (im Phasendiagramm 5.1(a) mit HTP gekennzeichnet im Gegensatz zu LTP, der stöchiometrischen MnBi-Phase). Die LTP-Phase hat die hexagonale NiAs-Struktur ($a = 4.287 \text{ \AA}$, $c = 6.118 \text{ \AA}$, Raumgruppe $P6_3/mmc$ bzw. D_{6h}^4), welche in Abbildung 5.1(b) skizziert ist. Die Struktur der HTP-Phase ähnelt der der LTP-Phase, jedoch wird ca. jeder 10te Zwischengitterplatz von einem Mn-Atom besetzt (Bildung von $\text{Mn}_{1.08}\text{Bi} + \text{Bi}$), was zugleich zu einer Änderung der Gitterkonstanten ($a = 4.38 \text{ \AA}$, $c = 5.99 \text{ \AA}$) führt. Mit dem strukturellen Phasenübergang ist ein magnetischer Übergang von der ferromagnetischen Tieftemperaturphase in die paramagnetische Hochtemperaturphase verbunden [98]. Dieser 'strukturelle' magnetische Phasenübergang tritt unterhalb der Curietemperatur der Tieftemperaturphase auf, die aus temperaturabhängigen Magnetisierungsmessungen extrapoliert zwischen 750 K [99] und 775 K [98] liegt. Dieser Effekt macht bei der Anwendung als reversibles, magneto-optisches Datenspeichermedium das sogenannte Curiepunktschreiben unmöglich. Die Transformation in eine paramagnetische Phase könnte zwar für das Schreiben eines 'Bits' genutzt werden, jedoch ist die Rücktransformation in die ferromagnetische Tieftemperatur kinetisch stark behindert (die Zeitkonstante für die Umwandlung von der 'gequenchten' Hochtemperaturphase (QHTP) in die Tieftemperaturphase liegt bei 1 bis 2 Jahren [90]).

Dieses Problem könnte umgangen werden, wenn wie in vielen anderen ferromagnetischen Materialien die Koerzitivfeldstärke von MnBi mit der Temperatur sinken würde. In handelsüblichen magneto-optischen Datenspeichern wird das Medium einem Magnetfeld ausgesetzt, bei dem es bei Raumtemperatur seine Magnetisierungsrichtung nicht ändert. Wird dieses nun punktuell durch einen Laserpuls erwärmt (mit $T < T_C$), so sinkt die Koerzitivkraft, und das Medium kann vom äußeren Feld (reversibel) ummagnetisiert werden. Die Koerzitivfeldstärke von polykristallinen MnBi-Filmen **steigt** jedoch mit der Temperatur [100] und macht somit dieses Datenschriften unmöglich.

Das anomale Verhalten der Koerzitivfeldstärke wurde von vielen Autoren untersucht. Hauptursache (neben Morphologieeffekten) ist die temperaturabhängige uniaxiale magnetische Anisotropie [98, 100]. Diese fällt mit sinkender Temperatur, schneidet die Abszisse bei einer Temperatur von ca. 100 K und nimmt einen negativen Wert bei 0 K an (Abbildung 5.2). Damit geht eine Drehung der leichten

MnBi-Filmen. Wie jedoch gezeigt wurde [97, 75], handelt es sich hierbei um Filme mit (0001) orientierten MnBi-Inseln in einer Bi-Matrix.

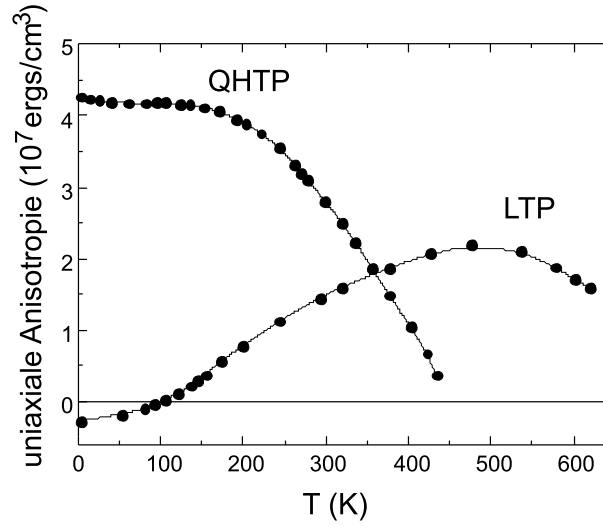


Fig. 5.2: Temperaturabhängigkeit der uniaxialen Anisotropie von LTP und QHTP MnBi. Aus [87].

Richtung der Magnetisierung parallel zur c -Achse in die a - b -Ebene bei 90 K (*sog. Spin-Flip*) einher. Das magnetische Verhalten wird eingehend in [75] behandelt. In der Abbildung 5.2 ist zudem die Anisotropie der QHT-Phase eingefügt. Diese verhält sich 'klassisch', d.h. sie fällt mit steigender Temperatur.

Unbekannt ist der physikalische Ursprung der Temperaturabhängigkeit der Anisotropie. Diese könnte durch eine Veränderung der elektronischen Struktur als Funktion der Temperatur erklärt werden. Die magnetische Anisotropie hat ihren Ursprung in der Spin-Bahn-Kopplung (siehe Kapitel 2.2). Bandstrukturechnungen [101, 102] geben Hinweise darauf, dass die Hybridisierung der Mn- d -Zustände mit den Bi- p -Zuständen sowohl zu einer Induzierung einer gegenüber dem Mn antiparallelen Magnetisierung der Bi-Atome ($m_{Mn} = 3.71\mu_B$ im Gegensatz zu $m_{Bi} = -0.1\mu_B$ [101]) als auch zu einer starken Kopplung des Spinmoments an das Bahnmoment über die starke Spin-Bahn-Kopplung des Bi [102] führt. Eine genaue Analyse der Bandstruktur ergibt, dass unbesetzte Bänder mit starker Spin-Bahn-Kopplung in der Nähe der Fermikante existieren [101]. Eine Verbreiterung der Fermikante bei höheren Temperaturen (Fermi-Dirac-Verteilung) könnte zu einer Besetzung eben dieser Bänder und damit zu einer Veränderung der Anisotropie führen.

Zur experimentellen Untersuchung solcher Effekte eignet sich die Photoemission. In der Literatur sind Photoemissionsdaten nicht zu finden. Erste Photoemissionsexperimente unserer Arbeitsgruppe u.a. am BESSY lieferten Hinweise, die die obige Theorie untermauern. Das Photoemissionsspektrum von MnBi, insbesondere die Intensität an der Fermikante, ist in der Tat temperaturabhängig [103]. Im folgenden möchte ich jedoch zeigen, dass sich dieser Effekt durch eine temperaturabhängige Morphologie der Schichtoberfläche besser erklären lässt. Eine solche Interpretation schließt einen 'intrinsischen' elektronischen Effekt nicht aus, dieser würde jedoch durch den Morphologieeffekt überlagert werden.

5.1 Präparation von MnBi-*Clustern*

Trotz vieler Versuche konnten bis heute mit Hilfe der Koevaporation von Mn und Bi keine homogenen MnBi Filme präpariert werden [61, 104, 105]. Daher wurden die MnBi-Filme durch das sukzessive Aufdampfen von 100 nm Bi und 5 nm Mn bei Raumtemperatur auf BaF₂ (111) hergestellt. Das Schichtsystem wurde dann getempert. Der Anlassprozess ist der kritische Vorgang bei der Herstellung der intermetallischen Verbindung. Magnetisierungsmessungen während des Prozesses lassen den Schluss zu, dass die Reaktion kinetisch gehemmt ist [75]. RHEED- und AFM-Untersuchungen zeigen eine Morphologieänderung während des Anlassprozesses. Es bilden sich (0001)-orientierte MnBi-Inseln in einer Bi-Matrix [61, 75]. Die MnBi-*Cluster* zeigen die schon diskutierte temperaturabhängige Koerzitivität mit einem Maximalwert von 25 kOe. Die magnetischen Hysteresekurven sind Abbildung 5.3 dargestellt. Bei der Präparation ist zu beachten, dass es schon bei der Deposition von Mn auf Bi zu einer teilweisen Durchmischung von Mn und Bi kommt [75, 97]. Laut Fumagalli *et al.* [104] bilden sich Bi-Strukturen mit einem Mn-Mantel. Wird dagegen zuerst Mn und dann Bi aufgedampft, so erhält man geschlossene, relativ glatte Schichten Bi über Mn [61, 104, 105]. Die treibende Kraft der Durchmischung sind also die unterschiedlichen Oberflächenenergien [59]. Diese Hypothese soll im nächsten Abschnitt etwas genauer dargestellt werden.

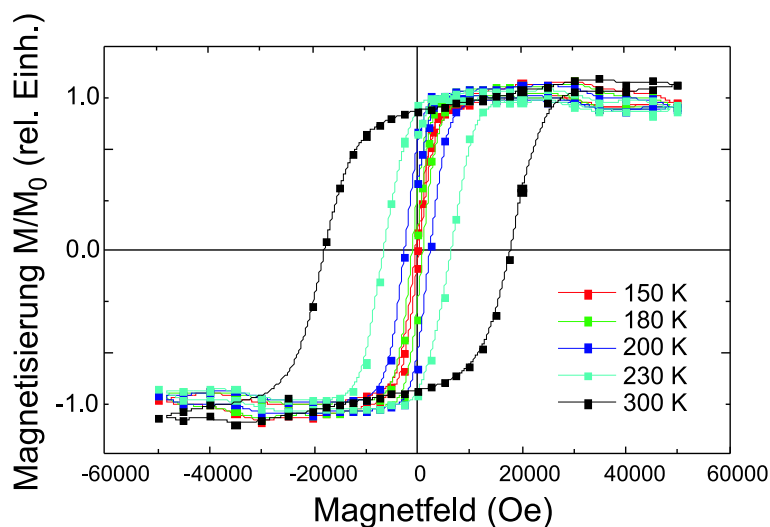


Fig. 5.3: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Hysterese von MnBi-*Clustern*. Das magnetische Feld wurde senkrecht zur Filmebene angelegt.

5.2 Segregation an Oberflächen

Das Segregationsverhalten von Legierungen ist ein Prozess, der neben äußeren Bedingungen von der Morphologie der Legierung abhängt. Um diese komplexen Parameter zu vereinfachen, wird im folgenden von einer 'ideal glatten' Oberfläche

ausgegangen. Ein Mass für die Segregation ist das sogenannte Oberflächenanreicherungsverhältnis $\beta_S = \frac{X_S}{X_B}$, welches die Volumenzusammensetzung X_B mit der Oberflächenzusammensetzung X_S in Beziehung setzt. Miedema leitete aus thermodynamischen Überlegungen folgende Beziehung zwischen der Temperatur und dem Verhältnis β_S her [65, 106]:

$$\beta_S = \exp \frac{0.24 \cdot \Delta H_{mix} + 1.3 \cdot 10^8 (\gamma_{Bi}^{SV} - \gamma_{Mn}^{SV}) V_m^{2/3}}{RT} \quad (5.1)$$

Dabei ist $\Delta H_{mix} = 0.12$ eV/Molekül die Bildungsenthalpie von MnBi (in einer Bi-Matrix), $V_m = 7.39$ cm³/mol das molare Volumen des Mn und die γ_i^{SV} sind die korrespondierenden Oberflächenenergien. Die Zahlen sind die Umrechnungsfaktoren zwischen Oberflächen- zum Volumenverhältnis. Aus Gleichung (5.1) wird deutlich, dass sowohl eine hohe Bildungsenthalpie als auch eine große Differenz in den Oberflächenenergien zu einem Verhältnis β_S ungleich Eins führen. Die Gleichung ist in Abbildung 5.4 für den Temperaturbereich zwischen 300 und 550 K grafisch dargestellt.

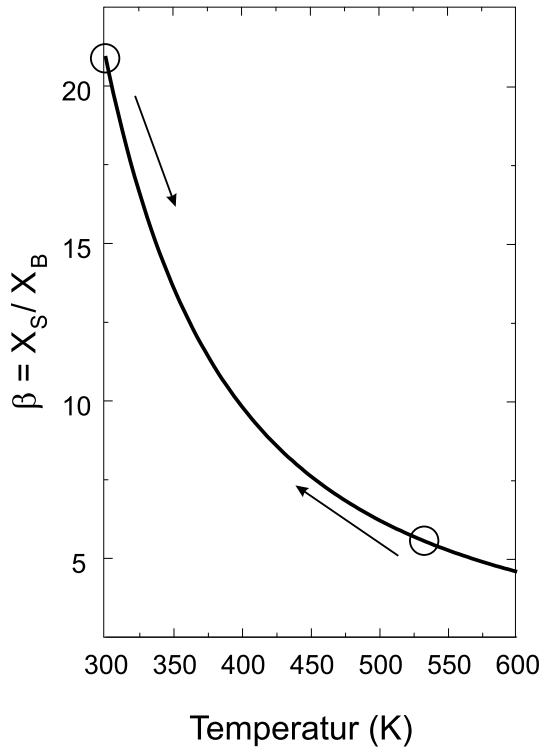


Fig. 5.4: Oberflächenanreicherungskoeffizient β_S von MnBi als Funktion der Temperatur. Die Pfeile kennzeichnen den Weg, der bei einem Anlassprozess durchlaufen wird.

Die Anreicherung von Mn an der Oberfläche von MnBi in einer Bi-Matrix ist danach stark temperaturabhängig. Bei hohen Temperaturen ist wesentlich weniger Mn an der Oberfläche zu finden als für niedrigere Temperaturen. Dies spielt eine große Rolle bei dem Anlassprozess von Mn/Bi-Bilagenschichten, muss aber auch bei temperaturabhängigen oberflächensensitiven Messungen mit berücksichtigt werden.

Um den Segregationseffekt experimentell zu überprüfen, wurde eine temperaturabhängige AES-Messung durchgeführt. AES ist oberflächensensitiv mit einer für die benutzten Mn LMM bzw. Bi NVV - Linien mittleren Informationstiefe von $\lambda \simeq 10$

Å [38]. Das 'ortsgewichtete' AES-Signal I_A erhält man aus einer Simplifizierung von Gleichung (3.18)

$$I_{theo} \propto s \cdot X_S + \int_s^\infty e^{-z/\lambda} \cdot X_B dz.$$

Dabei wurde angenommen, dass die Intensität proportional zur Konzentration $X_{S,B}$ ist und sich nur die Zusammensetzung in der obersten Monolage ändert. Die Dicke einer Monolage ist $s \simeq 2.5$ Å. Daraus folgt, dass das Intensitätsverhältnis I_A^V zwischen zwei Messungen mit unterschiedlicher Temperatur T_1, T_2 zu

$$I_{theo}^V = \frac{\beta_S(T_1) \cdot s + \lambda \cdot e^{-s/\lambda}}{\beta_S(T_2) \cdot s + \lambda \cdot e^{-s/\lambda}} \quad (5.2)$$

berechnet werden kann. Für die Temperaturen 300 bzw. 520 K ergibt sich eine Änderung des Intensitätsverhältnis von $I_{theo}^V(T_1 = 300K, T_2 = 520) = 2.8$. Abbildung 5.5

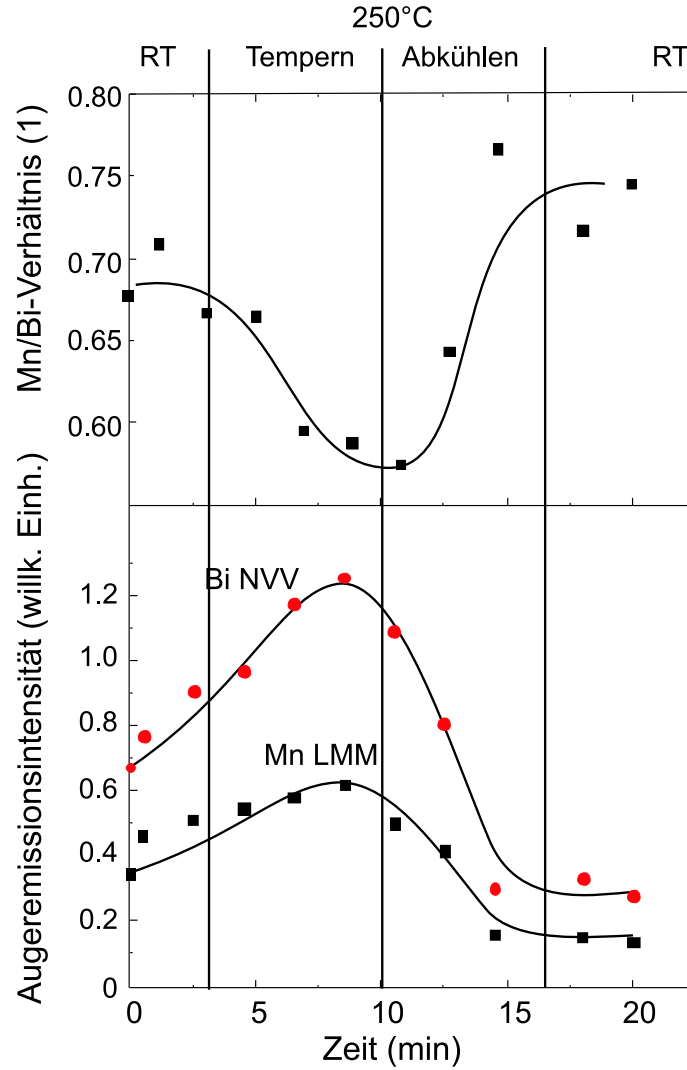


Fig. 5.5: Augerelektronenintensität der Mn LMM bzw. Bi NVV - Linien während eines Temperprozesses. In der oberen Grafik ist das Intensitätsverhältnis dargestellt.

zeigt die Augerintensitäten von Mn LMM bzw. Bi NVV - Linien als Funktion der Zeit während eines Anlassprozesses eines Mn/Bi-Schichtsystems (50 Å Mn auf 2000 Å Bi auf BaF₂(111)). Die absolute Intensität beider Linien nimmt während des Temperns zu und dann wieder ab. Die Intensitätszunahme kann durch eine erhöhte Rauigkeit erklärt werden. Mittels RHEED wurden ebenfalls Morphologieänderungen während des Temperns festgestellt [61]. Die erneute Abnahme deutet jedoch daraufhin, dass die Morphologie grundsätzlich stark temperaturabhängig ist und nicht durch einen irreversiblen Anlassprozess bestimmt wird.

Aus dem Intensitätsverhältnis der beiden Linien lässt sich die Zusammensetzung der Oberflächenlegierung abschätzen. Wie erwartet, nimmt die Mn-Konzentration durch das Tempern ab. Dies entspricht durchaus der Erwartung, dass eine Legierungsbildung zwischen Mn und Bi an der Oberfläche stattfindet. Umso überraschender ist die erneute Zunahme des Mn/Bi-Verhältnisses I_{exp}^V , der sich fast wieder auf den alten Wert zurück entwickelt. Dieser Prozess kann nahezu reversibel wiederholt werden. Die Änderung des Verhältnisses $I_{exp}^V(T_1 = 300K, T_2 = 520K) = 1.3$ kann durch Gleichung (5.1) mit (5.2) beschrieben werden. Abweichungen lassen sich durch die unvollständige Bedeckung (MnBi-Inseln in einer Bi-Matrix) und durch kinetische Effekte erklären.

Aus diesen Messungen und theoretischen Vorhersagen lassen sich damit folgende Feststellungen machen:

- Die Morphologie ist temperaturabhängig.
- Die chemische Oberflächenzusammensetzung ist stark temperaturabhängig.
- Das Verhältnis von Oberflächen- zu Volumenzusammensetzung kann durch ein thermodynamisches Segregationsmodell beschrieben werden.
- Es handelt sich um Oberflächeneffekte, die jedoch auch an Korngrenzen im Volumenmaterial auftreten können [65].

Die bei Temperaturen kleiner 613 K nur an der Oberfläche stattfindende Mn-Anreicherung zieht sich ab 613 K durch den gesamten Kristall (peritektische Entmischung). In Abbildung 5.6 ist der Phasenübergang dargestellt. Der Volumenanteil der jeweiligen MnBi-Phase (LTP/HTP) wurde mittels Röntgenbeugung an dünnen Schichten ermittelt. Anhand der Temperaturabhängigkeit des LTP/HTP-Verhältnisses wird deutlich, dass der Phasenübergang von LTP nach HTP sich kontinuierlich vollzieht.

5.3 Zusammenhang Magnetismus - Morphologie

Im vorherigen Abschnitt wurde ein Zusammenhang zwischen Morphologie und Temperatur für dünne MnBi-Schichten ermittelt. Eine Verallgemeinerung auf intrinsische Materialeigenschaften ist daher problematisch. Eine erste Folgerung ist, dass die Untersuchung von 'intrinsischen' Eigenschaften mittels oberflächensensitiven Untersuchungsmethoden (Photoemission) prinzipiell fehlerbehaftet ist. Nichtsdestotrotz

zeigen genau diese Schichten bzw. Volumenmaterialien mit einer ähnlichen Morphologie die oben erwähnten interessanten magnetischen Eigenschaften [75, 88].

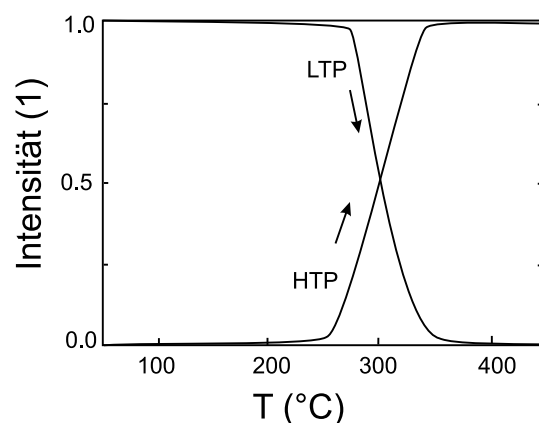


Fig. 5.6: Temperaturabhängigkeit des Anteils der Tief- und Hochtemperaturphase von MnBi in der Nähe des Phasenüberganges. Es ist die normierte Intensität der entsprechenden Röntgenreflexe aufgetragen. Diese ist in erster Näherung proportional zum Volumenanteil. Aus [108].

Eine Mn-Anreicherung in MnBi führt zur Besetzung von Zwischengitterplätzen in MnBi [87]. Diese Struktur hat eine deutlich höhere magnetische Anisotropie (siehe Abbildung 5.2). Die logische Schlussfolgerung ist, dass ferromagnetische MnBi-Cluster mit relativ kleiner Anisotropie eine Oberfläche mit hoher Anisotropie besitzen, deren Anteil temperaturabhängig ist und das anomale Temperaturverhalten der Anisotropie von MnBi erklären kann. Ein Nachweis der Hypothese könnte mit magnetischen Analysemethoden durchgeführt werden, bei denen die Informationstiefe variiert werden kann (z.B. mit spin-aufgelöster XPS mit Synchrotronstrahlung über einen großen Energiebereich).

6. ELEKTRONISCHE UND MAGNETISCHE STRUKTUR VON ÜBERGANGSMETALL-PLATIN-LEGIERUNGEN

Auf der Suche nach geeigneten Materialien für die Verwendung als magneto-optische Datenspeichermedien untersuchten Buschow und Mitarbeiter 1983 die magneto-optischen Eigenschaften von mehr als 200 verschiedenen ferromagnetischen Stoffen [109]. Es war schon seit den 50er Jahren bekannt, dass MnPt_3 stark ferromagnetisch ist mit einer Curietemperatur von 380 K und einem totalen magnetischen Moment von $3.8 \mu_B$ [110]. Die Legierung ist aus einem Übergangsmetall und einem Edelmetall mit hoher Spin-Bahn-Kopplung zusammengesetzt - theoretisch ist das Material also ideal zur Verwendung als magneto-optisches Medium. MnPt_3 als Speichermedium schied aus - bei den zwei verwendeten Laser-Wellenlängen wurde keine nachweisbare Kerrdrehung gefunden.

Einige Jahre später wurde ein komplettes Kerrspektrum von MnPt_3 zwischen 0.6 und 5 eV aufgenommen [111]. Hier wurden Kerrdrehungen von maximal 0.13° gemessen. Das Ergebnis schien jedoch von der Vorbehandlung der Probenoberfläche abzuhängen. Versuche, die zerstörte Oberfläche abzuätzen, zeigten dann vielversprechenden Erfolg. Eine maximale Kerrdrehung von -0.55° wurde erreicht [112]. Eine noch größere Kerrdrehung wurde in polykristallinen Filmen gefunden [113]. Die Autoren konnten auch erstmals zeigen, dass die maximale Kerrdrehung sowohl von der genauen Zusammensetzung als auch der chemischen Überstruktur abhängt. Epitaktische Filme ermöglichten erstmals die Messung der Kerrdrehung von (001) und (111) orientierten MnPt_3 -Schichten [75]. Die Spektren sind nahezu identisch, was sich durch die kubische Symmetrie der Kristallstruktur erklären lässt [114]. Entsprechend klein ist auch die magnetische Anisotropie; Magnetisierungsmessungen an dünnen epitaktischen Schichten ergaben eine verschwindend kleine intrinsische Anisotropie [74, 75, 115].

Umso überraschender war das Bekanntwerden einer großen senkrechten Anisotropie in polykristallinen CrPt_3 -Filmen [116]. CrPt_3 hat die gleiche kubische Struktur wie MnPt_3 [110]. Auch die elektronischen Strukturen ähneln sich sehr: Mn bzw. Cr mit atomarer $4s^2 3d^5$ bzw. $4s^2 3d^4$ Elektronenkonfiguration liefern 7 bzw. 6 Elektronen, die Pt-Atome ($6s^1 d^9$ -Konfiguration) liefern 30 Elektronen pro Einheitszelle. Die elektronische Struktur der beiden Legierungen unterscheidet sich daher nur um ein von insgesamt 37 Elektronen pro Einheitszelle. Das übliche Modell zur Beschreibung sehr ähnlicher Bandstrukturen ist das *rigid-band*-Modell. Abbildung 6.1 zeigt die berechnete Zustandsdichte von MnPt_3 und CrPt_3 (aus [7], die Rechnungen stimmen mit denen aus [114] überein). Bei Annahme einer 'feststehenden' Bandstruktur lässt sich

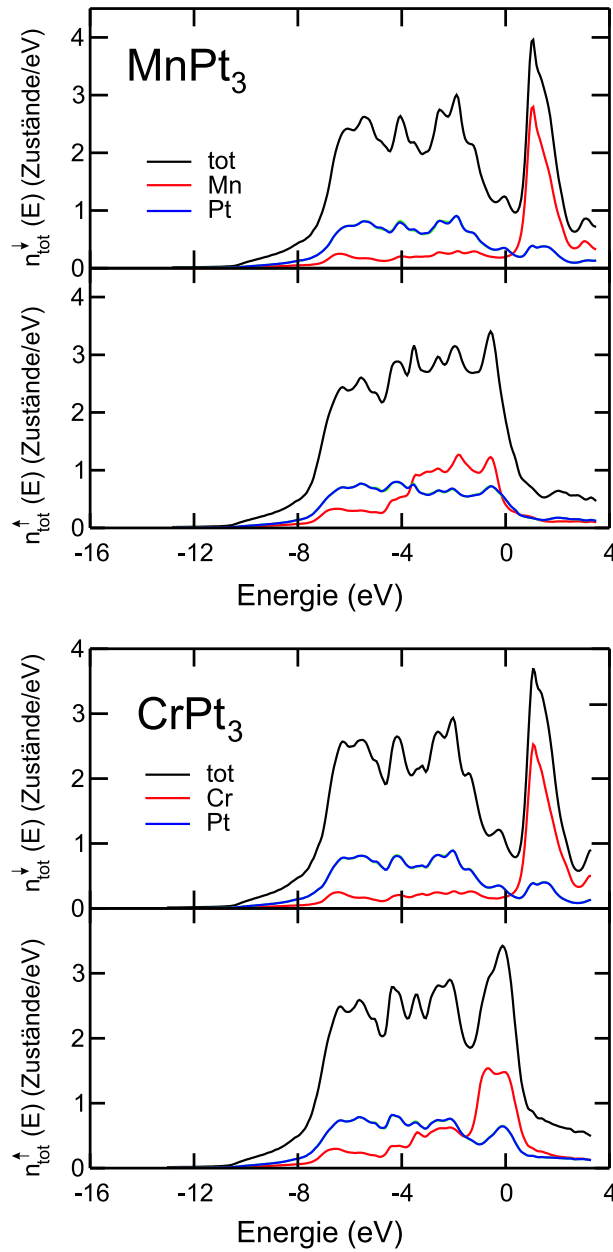


Fig. 6.1: Berechnete totale Zustandsdichte von CrPt_3 und MnPt_3 (SPRKKR-ASA-Bandstrukturrechnungen [7]).

die Zustandsdichte von CrPt_3 aus der von MnPt_3 konstruieren, indem die Fermienergie zu kleineren Bindungsenergien geschoben wird. Die Übereinstimmung ist (fast) perfekt. Die magnetokristalline Anisotropie ist jedoch eine energetisch sehr kleine Größe ($1\ldots 1000 \mu\text{eV}/\text{Atom}$ [2] gegenüber $1\ldots 10 \text{ eV}/\text{Atom}$ an Bindungsenergie), die aus Unterschieden in Abbildung 6.1 nicht erschließbar ist. Die Zustandsdichteverteilung ist eine sehr unvollständige Beschreibung der elektronischen Struktur, mehr Details werden durch die Dispersion der Energiebänder (die eigentliche Bandstruktur) offenbart. Rechnungen zeigen, dass die Quasiimpulsabhängigkeit der Cr- bzw.

Pt-Zustände an der Fermienergie eine andere ist als die der Mn- und Pt-Zustände [118]. Dies ist die Folge einer anomalen Hybridisierung zwischen Cr und Pt Elektronen. Die Rechnungen bestätigen die experimentell gefundenen Anisotropien der magnetokristallinen Energie.

In dieser Arbeit werden experimentelle Befunde für die Verifizierung der oben beschriebenen Zusammenhänge dargestellt. Die Photoemissionsspektroskopie dient als Analyseinstrument zur Untersuchung der elektronischen Struktur. Diese ist eine sehr oberflächenempfindliche Methode. Die Untersuchung wird durch den oben geschilderten Umstand erschwert, dass schon Untersuchungsmethoden mit einer weit geringeren Oberflächenempfindlichkeit (Magneto-Optik) eine starke Abhängigkeit von der Oberflächenbehandlung aufwiesen.

Daher werden im ersten Teil wesentliche Aspekte des epitaktischen Wachstums von TPt_3 -Filmen dargestellt. Dabei wird insbesondere auf die Abhängigkeit zwischen epitaktischem Wachstum und chemischer Überstruktur eingegangen. Hierfür wurde als Hauptanalysemethode RHEED benutzt. Der Zusammenhang zwischen Magnetismus und chemischer Überstruktur wird durch Magnetisierungsmessungen untermauert. Aus den Messungen lässt sich weiterhin die magnetische Anisotropie der Filme ermitteln.

Der zweite Teil befasst sich mit der elektronischen Struktur von $\text{T}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Legierungen. Zunächst wird die Photoemission als Abbild der (totalen) Zustandsdichteverteilung interpretiert. Ähnlich wie für den Vergleich der Zustandsdichterechnungen lässt sich die Abhängigkeit der Spektren von der Mn-Konzentration x von $\text{Mn}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Oberflächen gut im Sinne eines *rigid-band*-Modells erklären. Dies liefert Hinweise für den itineranten Charakter des Ferromagnetismus in MnPt_3 . Diese Näherung 'erster Ordnung' führt bei CrPt_3 jedoch nicht zum Erfolg. Die Photoemission mit Synchrotronstrahlung ermöglicht sowohl die Ermittlung der partiellen Zustandsdichteverteilung als auch die Ermittlung der Bandstruktur von CrPt_3 . Der Vergleich der theoretischen und experimentellen Bandstruktur von CrPt_3 ist der erste direkte experimentelle Beweis für die anomale Hybridisierung und damit für die große magnetokristalline Anisotropie von CrPt_3 .

6.1 Allgemeine Materialeigenschaften der $\text{T}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Legierungen

Die binären Legierungen des Platin mit Übergangselementen sind in der Grundlagenforschung aufgrund ihrer interessanten magnetischen Eigenschaften und verwandter Effekte von großem Interesse.

Die Tabelle 6.1 gibt einen Überblick über den Magnetismus in $\text{T}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Legierungen. Die auftretende Systematik des Magnetismus lässt eine Systematik der elektronischen Struktur vermuten. Die Anzahl an 3d-Elektronen, also der Elektronen, die für den Magnetismus in den Legierungen verantwortlich sind, nimmt von V nach Ni zu. Maximales Spin-Moment und damit auch maximales totales Moment (da das Bahnmoment gequencht, also viel kleiner als das Spinmoment ist) ist in der Mitte der Periode zu finden (d.h. für Mn). Gleichzeitig nimmt die Delokalisierung der Elektronen von den Pt-reichen Phasen zu den übergangsmetallreichen Phasen hin ab, so

	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Literatur
TPt_3	FiM	FM	AFM	FM	PM	[119, 110, 120, 121]
	2.68	3.70	3.14	1.71	0.44	[122]
T_3Pt	AFM	AFM	FM	FM	FM	[119, 110, 123, 124, 125, 126]
			2.51	1.64	0.52	[122]

Tab. 6.1: Überblick über die experimentell ermittelten magnetischen Strukturen in TPt_3 und T_3Pt Legierungen und das berechnete Spinmoment des Übergangsmetalls in μ_B . Die Rechnungen gehen von einem ferromagnetisch geordnetem Zustand aus. Die Abkürzungen bedeuten: FM - Ferromagnetismus, FiM - Ferrimagnetismus, AFM - Antiferromagnetismus, PM Paramagnetismus.

dass Ferromagnetismus eher auf der Pt-Seite und Antiferromagnetismus auf Übergangsmetallseite zu finden ist. Die Einzelheiten werden durch Details der strukturellen und elektronischen Eigenschaften bestimmt (siehe Abschnitt 6.4). Das Pt-reiche

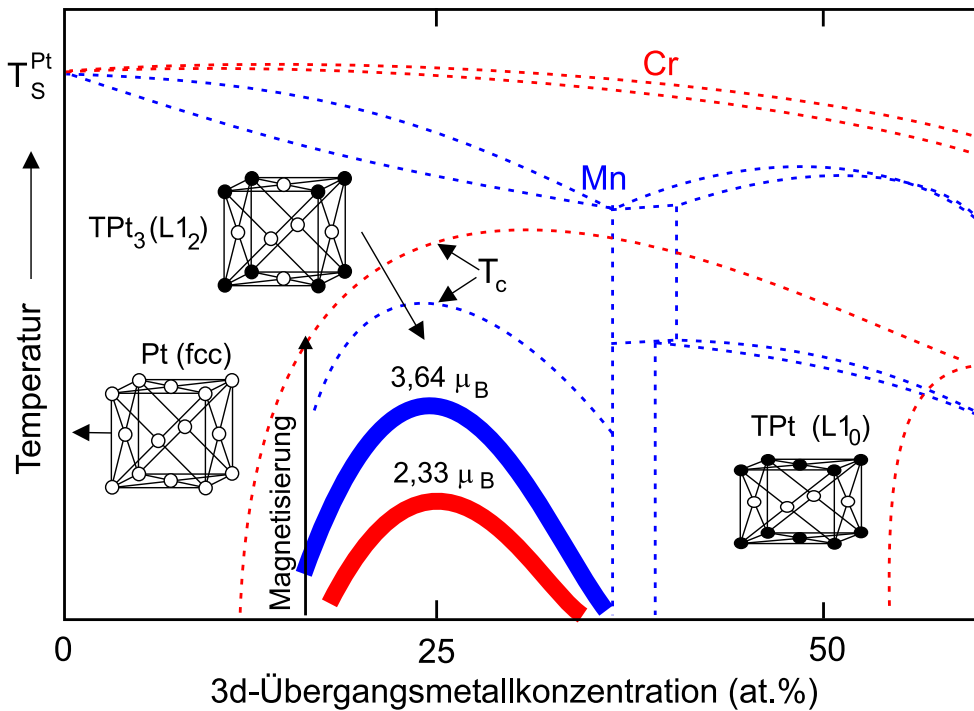


Fig. 6.2: Pt-reiches Phasendiagramm von Cr-Pt (rot) und Mn-Pt (blau) mit Kristallstruktur [96]. Die Legierungen sind nur in einem engen Bereich um die 1:3 Stöchiometrie ferromagnetisch. Wichtige Temperaturwerte sind die Schmelztemperatur von Pt ($T_S^{Pt} = 2042$ K) und die Überstrukturordnungstemperaturen ($T_c(MnPt_3) = 1250$ K und $T_c(CrPt_3) = 1350$ K).

Phasendiagramm von Pt-Cr und Pt-Mn ist in Abbildung 6.2 zusammengefasst [96]. Die kubische Struktur des Pt (fcc-Struktur mit $a = 3.92$ Å) bleibt für Pt-Mn bis zu einer Mn-Konzentration von 38 at.%, für Pt-Cr bis zu einer Cr-Konzentration von

55 at.% erhalten. Für höhere Konzentrationen kristallisieren die Legierungen in einer tetragonalen $L1_0$ -Struktur (AuCu-Struktur). Die Gitterkonstanten der kubischen Legierungen verändern sich linear mit der Übergangsmetallkonzentration x (Vegard'sches Gesetz). Eine anschauliche Begründung dafür ist das Hartkugelmodell, in dem die Atomradien unabhängig vom Mischungsverhältnis sind. Pt-Atome besitzen ein Atomradius von 139 pm, Cr von 125 pm, Mn von 137 pm [127]. Linear extrapoliert erhält man eine geringfügig kleinere experimentelle Gitterkonstante, was ein Hinweis für eine nicht statistische Verteilung der beiden Atomsorten in der Legierung ist. In der Tat bilden beide kubischen Legierungen die $L1_2$ -Überstruktur, bei der das Pt auf Flächenplätzen, das Übergangsmetall auf den Eckplätzen der kubischen Elementarzelle sitzt (siehe Abbildung 6.2). Oberhalb einer Ordnungstemperatur T_c ist nur die Struktur mit auf den fcc-Plätzen verteilten Atome möglich (ungeordnete Phase), unterhalb T_c bildet sich die geordnete Phase. Die ungeordnete Phase ist bei Unterbindung des Diffusionsprozesses auch bei Raumtemperatur (meta-) stabil.

Der Parameter zur Beschreibung der Überstruktur einer A_xB_{1-x} Legierung ist der sog. chemische Ordnungsparameter S , der definiert ist über die Wahrscheinlichkeit p , mit der ein A-Atom auf dem 'richtigen' Platz gefunden wird [128]:

$$S = \frac{p_a - p_d}{p_o - p_d} \quad (6.1)$$

p_a ist die aktuelle Wahrscheinlichkeit und p_o, p_d die Wahrscheinlichkeit des vollständig geordneten bzw. ungeordneten Kristalls. S variiert zwischen null (ungeordnet) und eins (geordnet). Der Übergang geordnet-ungeordnet ist für die $L1_2$ -Kristallstruktur im thermodynamischen Gleichgewicht ein Phasenübergang erster Ordnung, d.h. $S = S(T)$ ist diskontinuierlich bei T_c . Die Kristallsymmetrie ist an der Oberfläche gebrochen. Daher ist es möglich, dass die Oberflächenordnung verschieden ist von der Volumenordnung. Auf diesen Punkt wird weiter unten eingegangen. Die chemische Ordnung in CrPt_3 ist von großem Interesse, da insbesondere die magnetischen Eigenschaften mit der Ordnung skalieren [136]. Dies ist die Motivation für die im nächsten Abschnitt folgende Diskussion des Wachstumsprozesses von CrPt_3 .

6.2 Epitaktisches Wachstum von CrPt_3

Aufgrund der in dünnen Filmen fehlenden senkrechten magnetischen Anisotropie ist MnPt_3 als magneto-optischen Medium ungeeignet [75]. Diese Eigenschaft wurde jedoch in CrPt_3 -Filmen gefunden [116]. Abbildung 6.3 zeigt die *in-plane* und *out-of-plane* Magnetisierungskurven eines polykristallinen CrPt_3 -Filmes auf Quarz. Aus diesen lässt sich auf eine große magnetische Anisotropie senkrecht zur Filmebene schließen, der neben einer großen Kerrdrehung für eine Anwendung als magneto-optisches Datenspeichermediums wichtigsten Eigenschaft. Sowohl Literaturdaten als auch eigene Experimente (vergl. z.B. [116, 136] bzw. [75]) ergaben jedoch, dass die magnetischen Eigenschaften wie Gesamtmoment und Anisotropie entscheidend vom Herstellungsprozess beeinflusst werden. Die strukturellen, auf den Magnetismus wirkenden Eigenschaften, die vom Herstellungsprozess bestimmt werden können, sind:

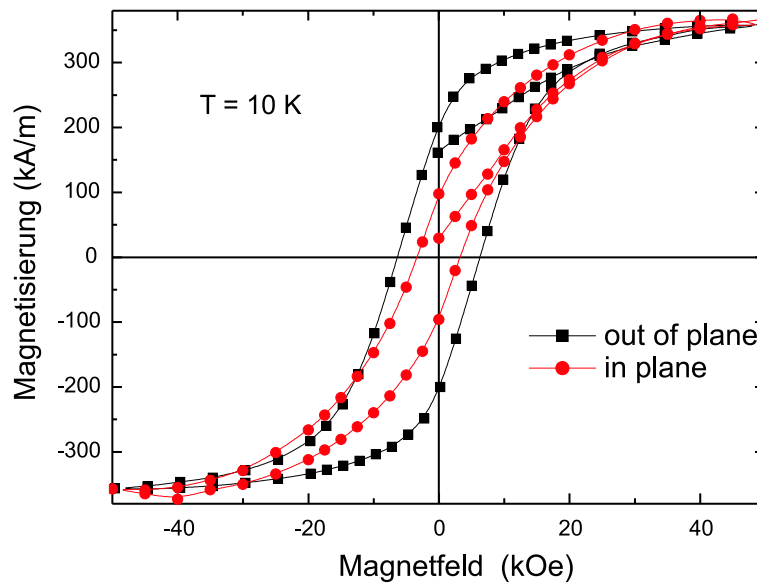


Fig. 6.3: *in-plane* und *out-of-plane* Magnetisierungsmessungen eines polykristallinen CrPt_3 -Filmes zeigen eine starke Anisotropie senkrecht zur Filmebene.

- mikroskopische Struktur (Gitterkonstanten etc.)
- chemische Ordnung
- makroskopische Struktur (Morphologie etc.)

Dabei nimmt die chemische Ordnung eine Sonderstellung ein: Sie wird sowohl auf atomarer Skala über die nächste Nachbaranordnung der Atome als auch auf makroskopischer Ebene determiniert: Die Überstruktur muss sich über einen makroskopischen Bereich hinziehen, eine sog. Domäne. Damit wird im Umkehrschluss sofort klar, dass die chemische Ordnung beide Größenskalen miteinander verknüpft. Einen direkten Beweis für eine Abhängigkeit der Morphologie von der Überstrukturordnung an Oberflächen von Volumenkristallen findet man in [129]. Für das Wachstum von Filmen hingegen gibt es zur Zeit nur indirekte Hinweise für eine Verbindung zwischen Ordnung und Morphologie.

In diesem Abschnitt werden die wichtigsten strukturellen Eigenschaften von epitaktischen CrPt_3 Filmen in Abhängigkeit von Wachstumsparametern untersucht. Das kontrollierbare MBE-Wachstum ermöglicht im Gegensatz zu polykristallinen Filmen die genaue Analyse der Struktur auf mikroskopischer und makroskopischer Ebene. Im ersten Teil wird dabei auf die Wachstumsmoden (d.h. Wachstumskinetik) von CrPt_3 eingegangen. Der zweite Teil behandelt die Kinetik der Überstrukturordnung. Die Ergebnisse stellen einen direkten Hinweis auf die Verknüpfung zwischen Ordnung und Morphologie dar.

6.2.1 Wachstumskinetik der Homoepitaxie von CrPt₃

Das Wachstum von CrPt₃ bzw. MnPt₃ auf dem Isolator SrTiO₃ wird erschöpfend in [74, 75, 130] beschrieben. Sowohl für die (001) als auch die (111)-Orientierung erhält man aufgrund der kleinen Gitterfehlانpassung ($f = 0.5\%$) Filme mit sehr guter Kristallinität und kleiner Rauigkeit. Da das initiale Wachstum jedoch ein Inselwachstum durchläuft, sind die mikroskopischen Vorgänge aufgrund der großen Anzahl an zu bestimmenden Parametern sehr schwierig zu analysieren. Die nach der Koaleszenz glatten Filme sind jedoch perfekte Startoberflächen für die Untersuchung der Homoepitaxie von CrPt₃.

Die Analysemethode zur Untersuchung der Substrattemperaturabhängigkeit des Wachstums ist RHEED, mit der *in-situ* alle wichtigen Parameter der wachsenden Oberfläche ermittelt werden:

- der chemische Oberflächenordnungsparameter $S \propto \sqrt{I_{(\frac{1}{2}0)}/I_{(10)}}$ aus dem Intensitätsverhältnis des Überstrukturreflexes ($\frac{1}{2}0$) zum Fundamentalreflex (10) [30].
- die Morphologie aus dem Muster des RHEED-Bildes [24].
- die Wachstumsmode aus dem zeitlichen Intensitätsverlauf.

Die Start-Schichten wurden mittels Elektronenstrahlverdampfer (Pt) und HTC-Effusionszelle (Cr) bei einer Wachstumstemperatur von 1200 K auf SrTiO₃ (001) bzw. (111) coevaporiert. Die Schichtdicke betrug ca. 300 Å. Abbildung 6.4 (a) zeigt das RHEED-Bild einer (111)-Oberfläche in (10) Resonanzbedingung. Die scharfen RHEED-*streaks* weisen auf eine monokristalline Oberfläche mit atomaren Stufen hin. Auf diesen Oberflächen wurden Wachstumsexperimente mit Koevaporation von Cr und Pt bei einer Gesamtrate von 0.22 Å/s durchgeführt. Abbildung 6.4 zeigt einen typischen Intensitätsverlauf des (10) und ($\frac{1}{2}0$)-Reflexes während des Wachstums von CrPt₃ auf CrPt₃ (111) bei einer Wachstumstemperatur von $T_{sub} = 600$ K. Die Intensität ist auf eins normiert. Die RHEED-Oszillationen sind ein Beweis für ein sehr glattes *layer-by-layer*-Wachstum. Ihr Auftreten kann durch zwei Modelle erklärt werden, dem Interferenz- und dem *Channeling*modell. Eine Unterscheidung ist über die Glanzwinkelabhängigkeit der Oszillationen möglich (siehe Kapitel 3.1). Mit dem Glanzwinkel ändert sich der Gangunterschied für die Interferenzbedingung an der Stufenkante. Dies hat Auswirkungen auf die Phase bei RHEED-Oszillationen. Die gemittelte Intensität des (10)-Reflexes bleibt annähernd konstant, während die des ($\frac{1}{2}0$)-Reflexes sinkt. Dies hat seinen Ursprung in der Schichtdickenabhängigkeit der chemischen Ordnung und wird weiter unten ausführlich behandelt. Zunächst soll das Phänomen der Intensitätsoszillationen analysiert werden. Sowohl (10) als auch ($\frac{1}{2}0$)-Reflex oszillieren mit einer Periode, die exakt der reziproken Wachstumsrate entspricht. Dabei ist die Phase der Oszillationen um π verschoben. Die Interferenzbedingung zwischen Stufenatomen ist also *in-phase* für den (10)-Reflex, *out-of-phase* für den ($\frac{1}{2}0$)-Reflex. Das Interferenzmodell ist also eine gute Beschreibung.

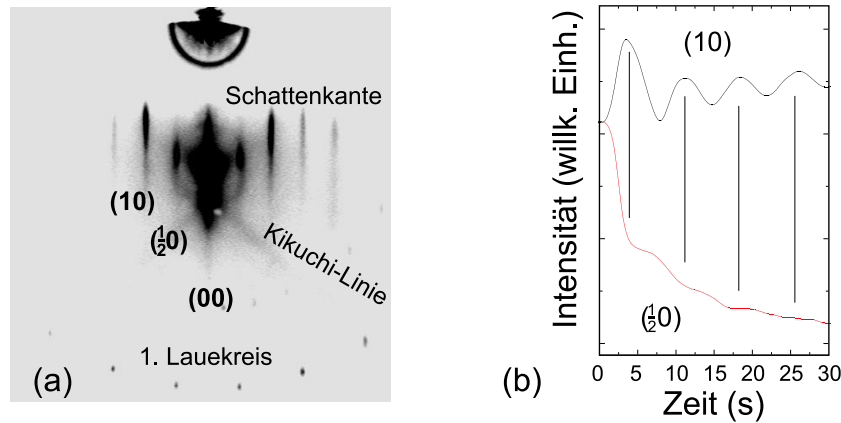


Fig. 6.4: (a) RHEED-Bild einer CrPt_3 (111) Oberfläche in $[\bar{1}10]$ -Richtung. (b) RHEED-Oszillationen für *in-phase*-Bedingung des (10)-Reflexes (obere Kurve) und für *out-of-plane*-Bedingung des $(\frac{1}{2}0)$ -Reflexes (untere Kurve). Man beachte die Phasenverschiebung.

Aufgrund der Abhängigkeit des (10) und $(\frac{1}{2}0)$ -Reflex von der Kristallstruktur wird zur Rauigkeitsanalyse der (00)-Reflex in *out-of-phase*-Bedingung zeitabhängig verfolgt. Der Intensitätsverlauf ist für verschiedene Substrattemperaturen in Abbildung 6.5 dargestellt. Miteingefügt sind die korrespondierenden RHEED-Bilder nach dem Wachstum von ca. 10 ML CrPt_3 . Die ausgeprägtesten RHEED-Oszillationen findet man bei einer Wachstumstemperatur von ca. 800 K. Sowohl für höhere als auch für niedrigere Temperaturen nimmt die Zahl an Oszillationen ab. Bei Wachstumstemperaturen von ca. 1050 K nimmt die Intensität des 2D-Reflexes leicht ab. Ein solches Verhalten lässt sich durch eine nur schwache Zunahme der Rauigkeit der Oberfläche erklären. In der Tat bleibt das RHEED-Bild erhalten (siehe Abb. 6.5). Dieser *steady-state*-Zustand lässt sich einem *step-flow*-Wachstum zuordnen. Die Oszillationen bei Temperaturen um 600 K sind stark gedämpft, die gemittelte Intensität steigt jedoch. Dies lässt sich erst mit Hilfe der RHEED-Muster während des Wachstums interpretieren. Die 2D-RHEED-*Streaks* verblassen; an ihre Stelle tritt das Beugungsmuster einer 3D-Oberfläche (Abb. 6.5). Der (00)-Reflex wird überdeckt von dem 3D-Reflex 1. Ordnung (in Abbildung 6.5 mit 'T' bezeichnet), was den Anstieg der Intensität erklärt.

Dieses Verhalten lässt sich gut durch eine 'Nichtgleichgewichtsmorphologie' [59] erklären, da das phänomenologische (thermodynamische) Modell nach Bauer für kinetisch determiniertes Wachstum nicht ausreichend ist. Das kinetische Modell vernachlässigt alle besonderen Effekte der Heteroepitaxie (pseudomorphes / inkohärentes Wachstum, Gitterfehlanspassungen o.ä.) und auch Orientierungsabhängigkeiten oder spezielle Oberflächeneffekte (z.B. Rekonstruktionen o.ä.). Es kann anschaulich am Kosselkristall verdeutlicht werden.

Abbildung 6.6 zeigt schematisch am Kosselkristall den Ablauf des Kristallwachstums an gestuften Oberflächen. Adatome diffundieren auf der Oberfläche. An Stufenkanten (*Stepplätzen*) werden sie mit hoher Wahrscheinlichkeit reflektiert (sog. Ehrlich-

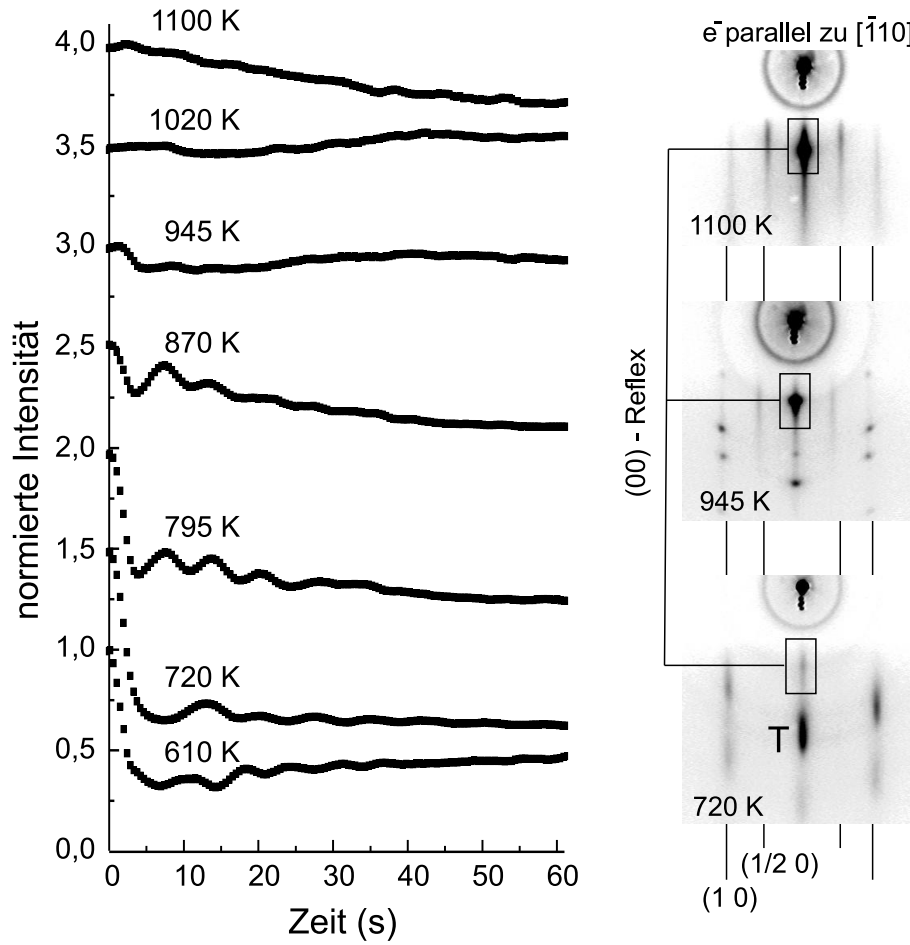


Fig. 6.5: RHEED-Studie der Homoepitaxie von CrPt_3 (111) für verschiedene Substrattemperaturen. Links ist der zeitliche Intensitätsverlauf des (00)-Reflexes, rechts eine Auswahl an zugehörigen RHEED-Bildern.

Schwoebel-Barriere [131]), in Stufenecken (*Kinkplatz*) können sie sich anlagern. Dies wird durch den Potentialverlauf begründet, den ein diffundierendes Adatom spürt (vereinfachte Darstellung in Abb. 6.6). Man benutzt die dimensionslose Pécletzahl $\frac{L^2 R}{D}$, um zwischen vier verschiedenen Kristallwachstumsmoden auf gestuften Oberflächen zu unterscheiden. Diese stellt einen Zusammenhang zwischen Adatomdiffusionskonstante D , Depositionsrate R und durchschnittlicher Stufe-zu-Stufe-Länge L her [59]:

- *diffusional step-flow*-Wachstum für $\frac{L^2 R}{D} \ll 1$
- *convective step-flow*-Wachstum für $\frac{L^2 R}{D} \simeq 1$
- *layer-by-layer*-Wachstum für $\frac{L^2 R}{D} > 1$
- statistisches Wachstum (3D) für $\frac{L^2 R}{D} \gg 1$

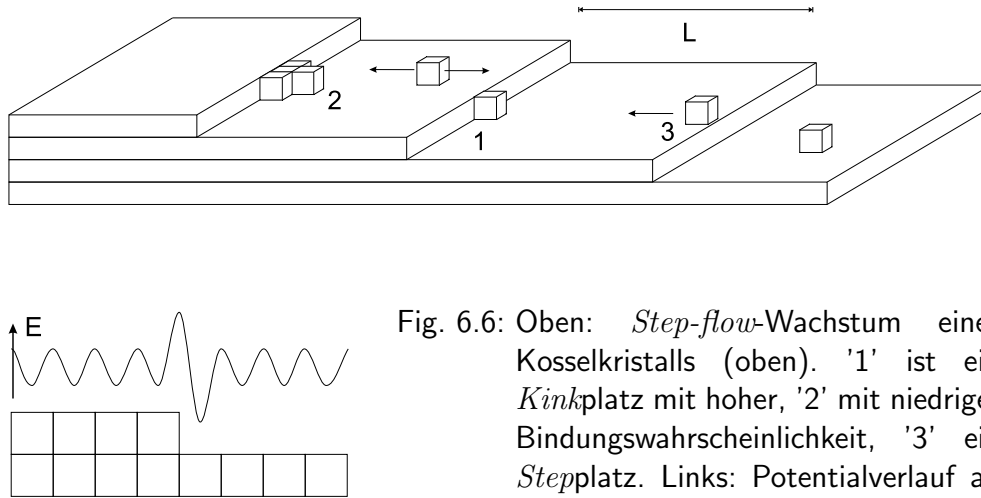


Fig. 6.6: Oben: *Step-flow*-Wachstum eines Kosselkristalls (oben). '1' ist ein *Kink*platz mit hoher, '2' mit niedriger Bindungswahrscheinlichkeit, '3' ein *Step*platz. Links: Potentialverlauf an einer Stufe.

Bei ausreichend schneller Diffusion gelangen alle Atome zur Stufenkante und der Kristall wächst durch das 'Fließen' von Stufen (*diffusional step-flow*). Bei kleiner Diffusion bzw. großen Stufenabständen bilden sich Adatomcluster auf den Stufen aus. Diese werden regelmäßig von den ebenfalls wachsenden Stufenfronten eingeschlossen und inkorporiert. Hier kann ein periodisches Wechselspiel zwischen Akkumulation von Adatomen und Inkorporation der Cluster auftreten (*convective step-flow*). Bei einer sehr niedrigen Diffusionskonstanten bleiben die Atome 'liegen' und die Oberfläche wächst statistisch. Ein seltener Zwischenzustand stellt das *layer-by-layer*-Wachstum dar: Hier müssen die Stufenabstände groß genug bzw. die Diffusion klein genug sein, so dass die Akkumulation von Adatomen schneller ist als das Stufenfließen. Die Diffusion reicht trotzdem aus, um eine langreichweitige Ordnung zu ermöglichen, d.h. dem Auffüllen fast aller *kink*plätze vor dem Bilden einer neuen Lage.

Unter Zuhilfenahme dieses Modells können die Wachstumsmoden der Homoepitaxie von CrPt_3 (111) genauer differenziert werden. Das *layer-by-layer*-Wachstum ($T_{\text{sub}} \simeq 800$ K) tritt als Zwischenzustand zwischen *convective step-flow* ($T_{\text{sub}} \simeq 950$ K) und statistischem Wachstum auf ($T_{\text{sub}} < 600$ K). Die Zuordnung zum *convective step-flow* beruht auf der Tatsache, dass dieses Wachstum sehr empfindlich auf Störungen reagiert [59]. In der Tat bilden sich ungeordnete, polykristalline Phasen auf der Oberfläche aus (ungeordnete Adatomakkumulationen), was durch das Entstehen von Debye-Scherrer-Ringen im RHEED gezeigt wird (siehe Abbildung 6.5). Bei sehr hohen Temperaturen (d.h. grosser Diffusionskonstante) sind die Stufenkanten nicht mehr stark geordnet, das System ist wesentlich stabiler gegenüber Störungen ($T_{\text{sub}} \simeq 1100$ K). Das System befindet sich in der stabilen *diffusional step-flow*-Mode.

Konkrete Berechnungen zur Wachstumskinetik sind sehr komplex. Eine aktuelle Veröffentlichung benutzt die sogenannte *level-set* Methode [132]. Diese verbindet ein kontinuierliches Modell (ähnlich wie dem oben beschriebenen) mit einem atomistischen Ansatz. Die Methode geht auf spezielle Morphologien wie Stufendichten o.ä. nicht ein. Vorteil einer solchen Vorgehensweise ist, dass es ohne genauere

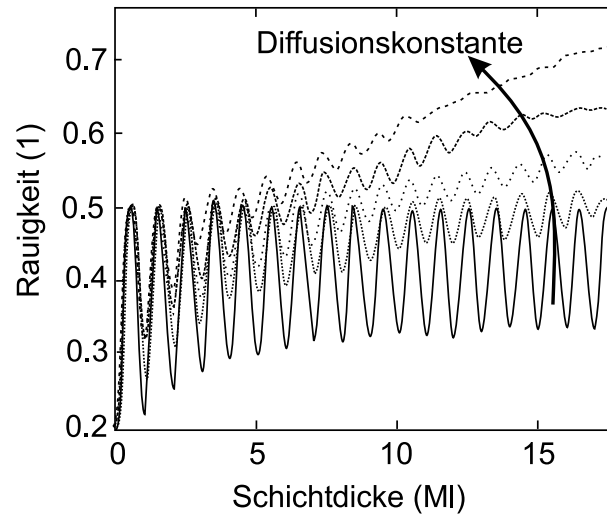


Fig. 6.7: Theoretische Berechnung der Rauigkeit als Funktion der Schichtdicke. Die Rauigkeit und (Stufen-) Diffusionskonstante D sind dimensionslose Zahlen ($D = 0, 10, 20, 50, 100$). Aus [132].

Modellvorstellungen (z.B. 'step-flow') auskommt und daher kontinuierlich für verschiedene Parameter das Wachstum modelliert werden kann. In Abbildung 6.7 ist die Rauigkeit während des epitaktischen Wachstums, berechnet nach der *level-set*-Methode, als Funktion der Schichtdicke für verschiedene Stufendiffusionskonstanten dargestellt. Bei niedriger Diffusion bildet sich eine periodische Rauigkeit mit sehr niedriger Dämpfung aus (*layer-by-layer*-Wachstum). Die Dämpfung nimmt mit steigender Diffusionskonstante zu. Eine höhere Diffusion führt demnach nicht zu einer glatteren Oberfläche ('Mittelung'), sondern zu einer erhöhten Rauigkeit. Die Autoren untermauern damit theoretisch die Aussage, dass ein *layer-by-layer*-Wachstum nur bei relativ langsamer (Stufen-) Diffusion stattfindet und bestätigt damit die oben gefundenen experimentellen Ergebnisse.

6.2.2 Kinetik der Überstrukturordnung

Im vorherigen Abschnitt wurde der Grundstein für das Wachstum einkristalliner und glatter Filme gelegt. In metallischen Legierungen ist dieser Vorgang vordergründig nicht mit der Überstrukturordnung verbunden. Das thermodynamische Gleichgewicht der Bragg-Williams-Ordnung ist im Volumen nur nach sehr langen Anlasszyklen erreichbar, da die Kinetik der Ordnung stark reduziert ist. Ein Grund ist die kleine Volumendiffusion, aber auch die Größenskala, über die sich die Wechselwirkung erstrecken muss: Die chemische Ordnung muss sich über viele Elementarzellen, wenn möglich über den ganzen Kristall hinaus erstrecken. Die Ordnungslänge bestimmt die Domänengröße des geordneten Kristallits, sie verschwindet in der Nähe des Ordnungsüberganges und geht gegen unendlich für $T = 0$ K. Zwei Domänen unterschiedlicher Phase können nicht zusammenwachsen (sog. Anti-Phasendomängengrenze), zur Bildung einer größeren Domäne muss die eine wachsen auf Kosten der

anderen. Die Oberflächendiffusion ist um Größenordnungen größer als die Volumendiffusion.¹ Theoretische Untersuchungen zeigen, dass auch für Volumenmaterial die Ordnung an der Oberfläche beginnt und sich dann nur langsam in den Kristall hinein fortsetzt [134].

Diese Situation tritt verschärft während des epitaktischen Schichtwachstums auf. Ordnungsvorgänge sind nur an der wachsenden Oberfläche möglich, Fehler werden 'vergraben'. Die theoretische Beschreibung der Ordnungskinetik während des MBE-Wachstums steckt noch in den Kinderschuhen. Erste (!) Ansätze findet man in [135]. Ein spezielles Problem ist dabei der Wechsel von der Oberflächenüberstruktur zur Volumenordnung. Insbesondere für die $L1_2$ -Struktur ist dieser Wechsel orientierungsabhängig. Ein weiteres Problem der Theorie ist das Fehlen von experimentellen Daten, da eine große Anzahl an Parametern während des Wachstums bekannt sein muss. Ein wichtiges Ziel dieser Arbeit ist, solche Daten zu liefern.

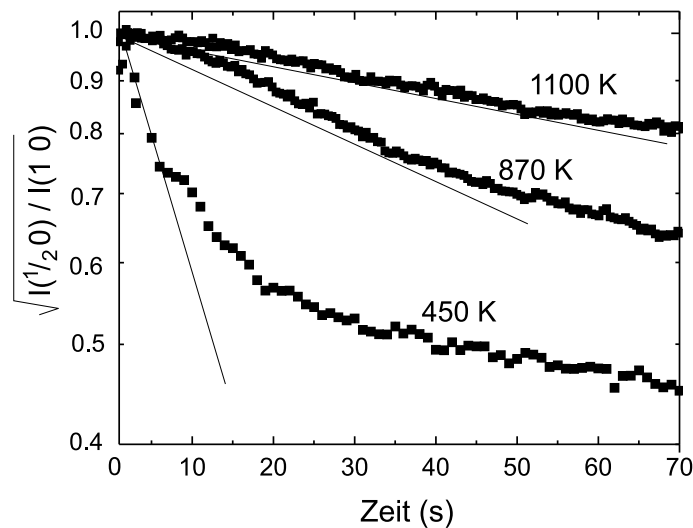


Fig. 6.8: Temperaturabhängigkeit der Ordnungskinetik während des Wachstums von CrPt_3 (111), $R = 0.2 \text{ \AA/s}$.

Die Kinetik der Überstrukturordnung wird hier mittels RHEED-Analyse bestimmt. Die Wurzel des Intensitätsverhältnisses zwischen Überstruktur- und Fundamentalreflex, hier mit I' bezeichnet, ist direkt proportional zur Oberflächenordnung S_O (siehe Kapitel 3.1). In Abbildung 6.8 ist der zeitliche Verlauf von I' während des Wachstums von CrPt_3 (111) aufgetragen. Startwert des Ordnungsparameters ist der experimentell ermittelte Wert der bei 1200 K getemperten Oberfläche. Der Ordnungsparameter wurde experimentell in Übereinstimmung mit Literaturdaten [136] als der höchste erreichbare Wert ermittelt. Damit ist die Proportionalitätskonstante zwischen I' und S_O festgelegt.

Folgende wesentliche Aussagen zur Ordnungskinetik können aus Abbildung 6.8 gewonnen werden:

¹ Die Diffusionsbarriere beträgt für Pt im Volumen ca. 2 eV, für Pt-Oberflächen ca. 0.79 eV [133].

1. Bei keiner Wachstumstemperatur wurde eine konstant bleibende Ordnung festgestellt.
2. Die Funktionsverläufe ähneln sich. Nach einer exponentiellen Abnahme (Gerade in Abb. 6.8) bleibt I' nahezu konstant.
3. Sowohl die Anfangsabnahme als auch der konstante Endwert sind stark temperaturabhängig.

Aus (1.) folgt direkt, dass eine perfekte Ordnung nur durch Anlasszyklen (d.h. Gleichgewichtsbedingungen) erreicht werden kann. Mittels entsprechender Wahl der Substrattemperatur lässt sich ein Film mit beliebigem Ordnungszustand herstellen (3.). Unter der Annahme, dass Ordnungsvorgänge nur an der Oberfläche stattfinden, kann aus dem Oberflächenordnungsparameter auf die Volumenordnung geschlossen werden. Die Abbildung 6.9 vergleicht unsere mittels RHEED mit denen aus Röntgenbeugung (aus [136]) gewonnenen Ordnungsparametern von epitaktisch gewachsenen CrPt_3 (111) Filmen. Dabei kann die Röntgenbeugung als Volumenmessung interpretiert werden, d.h. man bestimmt den Volumenordnungsparameter S_V . Beide

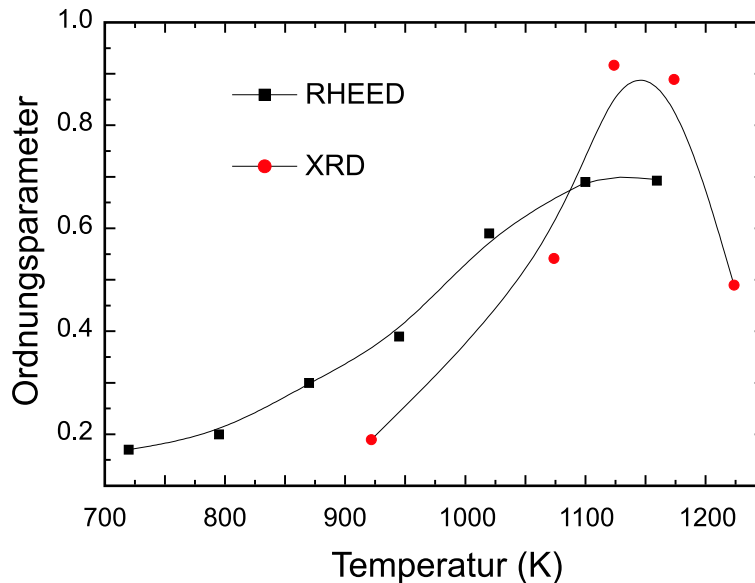


Fig. 6.9: Vergleich der experimentell ermittelten Volumenordnung (XRD-Messungen aus [136]) mit der Oberflächenordnung (S_O nach 10 ML aus Abbildung 6.8) in Abhängigkeit der Wachstumstemperatur.

Ordnungsparameter erreichen ihr Maximum bei ca. 1150 K. Dies ist ein Hinweis für die Gültigkeit der oben diskutierten Annahme, dass aus Ordnungsvorgängen an der Oberfläche auf die Gesamtordnung im Kristall geschlossen werden kann. Maret *et al.* [136] finden jedoch keine relevante Ordnung unterhalb von 900 K, wohingegen RHEED-Messungen noch eine kleine Überstruktur bis hin zu 700 K detektieren. Insgesamt ist das Maximum für den Volumenordnungsparameter schmäler. Dies lässt

sich qualitativ verstehen, da durch die Dimensionalitätsänderung der Grad des Phasenübergangs von erster auf zweiter Ordnung verändert wird. Für den Phasenübergang zweiter Ordnung ist $S_O(T)$ kontinuierlich bei T_c (der Übergang ist weniger 'scharf'). Dieser Effekt wurde für den Gleichgewichtszustand an vielen Systemen veröffentlicht (z.B. Cu_3Au [137], Cu_3Pd [129], Theorie: [138, 139]). Ein weiterer Unterschied ist die unterschiedliche Kohärenzlänge von RHEED bzw. Röntgenstrukturanalyse (Abschnitt 3.1). RHEED detektiert eher eine kurzreichweitige Ordnung, wohingegen die Röntgenstrukturanalyse über größere Bereiche integriert. Aufgrund verringerter Diffusionslängen bei tiefen Temperaturen wird sich hier nur noch eine Nahordnung einstellen, die die Röntgenbeugung nicht mehr registriert.

Für eine genauere Analyse muss berücksichtigt werden, dass - wie im ersten Teil gezeigt - die Wachstumsmoden temperaturabhängig sind. Ein interessanter Hinweis ergibt sich durch die Analyse der RHEED-Bilder während der *convective step-flow*-Mode. Die 2D-Reflexe zeigen eine Überstruktur, diese fehlt jedoch bei den Debey-Scherrer-Ringen. Chemisch geordnetes Wachstum kann also nur bei epitaktischem Wachstum auftreten (die Umkehrung gilt nicht).

6.2.3 Die ordnungsabhängige Morphologie

Wichtiger wird dieser Zusammenhang während des Wachstums von (001) orientiertem CrPt_3 . RHEED-Studien zum epitaktischen Wachstum zeigen ein ähnliches Verhalten wie das in (111)-Orientierung. Jedoch neigt das Wachstum zur Bildung

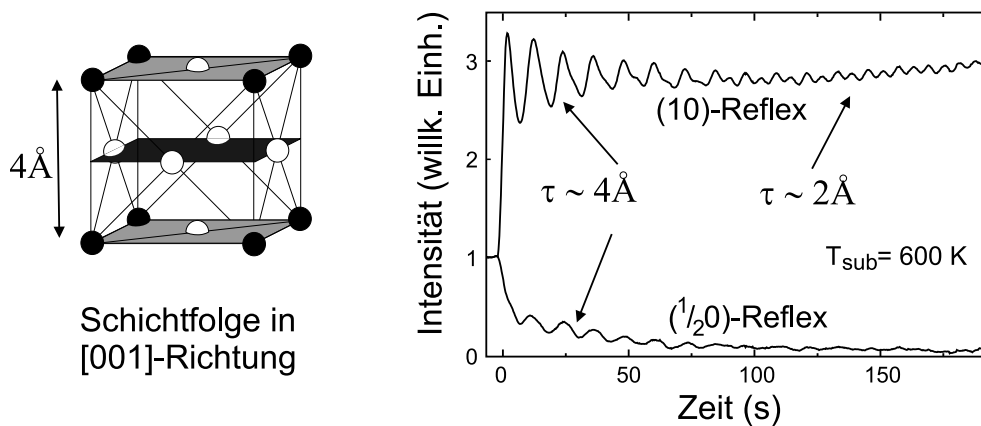


Fig. 6.10: Rechts: In der [001]-Richtung wechseln sich Ebenen mit Cr-Pt und Pt-Pt-Zusammensetzung ab. Rechts: RHEED-Oszillationen des (01) und $(0\frac{1}{2})$ Reflex beim Wachstum von CrPt_3 (001) .

von (111) orientierten, polykristallinen *Clustern*, die die weitere Epitaxie empfindlich stören. Erst bei sehr hohen Wachstumstemperaturen ($T_{\text{sub}} > 1100 \text{ K}$) werden diese Störungen überwachsen [74]. Der physikalische Ursprung ist zum einen die kleinere Oberflächenenergie der (111)-Flächen und damit die energetische Bevorzugung der (111)-Orientierung. Zum anderen ist der Ordnungsvorgang nicht auf eine einzige Atomlage beschränkt. In der (111)-Orientierung ist jede Lage identisch in

Stöchiometrie und Anordnung. In der [100]-Richtung hingegen wechseln sich reine Platin-Atomlagen mit gemischten Cr-Pt-Lagen ab. Die unterschiedlichen Ebenen sind in Abbildung 6.10 mit verschiedenen Grautönen skizziert. Ein geordneter Kristall besteht also aus Doppellagen in [100]-Richtung.

Exakt dieses Ergebnis wird während des *layer-by-layer*-Wachstums gefunden. Die RHEED-Intensitäten sowohl des (10) als auch des ($0\frac{1}{2}$) Reflexes oszillieren mit einer Länge von ca. 4 Å, der Gitterkonstante von CrPt₃ (siehe Abb. 6.10). Damit kann die Stufenhöhe einer epitaktischen CrPt₃ (001) Oberfläche zu einer Doppellage (= 4 Å) bestimmt werden. Verschwindet die Überstruktur, so gibt es keine Unterscheidung mehr zwischen den beiden Lagen und die Periode ist auf die Hälfte reduziert. Dies bedeutet gleichzeitig, dass sich die Morphologie der Oberfläche ändert. Die Stufenhöhe beträgt jetzt ca. 2 Å. In der Tat oszilliert der (10)-Reflex mit einer Periode von 2 Å. Dies ist ein direkter Beweis für die Wechselwirkung zwischen Morphologie und chemischer Ordnung während des epitaktischen Wachstums von Legierungen.

6.3 Strain und Magnetisierung

Im Abschnitt 6.2 wurden Magnetisierungskurven polykristalliner CrPt₃ Filme gezeigt, die eine starke senkrechte magnetische Anisotropie aufweisen. Die Kristallinität und Morphologie solcher Filme und ihre Orientierung sind schwierig zu parametrisieren. Dieses sollte mit Hilfe von epitaktischen Filmen mit definierter Zusammensetzung und Orientierung einfacher möglich sein.

In Abbildung 6.11 sind *in-plane* und *out-of-plane* Magnetisierungsmessungen von epitaktischen CrPt₃(111)-Schichten bzw. (001) auf SrTiO₃(111) und (001) zusammengestellt. Sie zeigen eine Anisotropie senkrecht zur Filmebene für die (111)-Orientierung, eine Anisotropie parallel zur Filmebene für die (001)-Orientierung. Aufgrund der anisotropen Oberflächenenergien von fcc-(ähnlichen) Legierungen wächst CrPt₃ auf amorphen Substraten (111) texturiert auf [68, 130]. Die leichte Richtung der Magnetisierung stellt sich damit sowohl für polykristalline als auch epitaktische (111) orientierte Filme in (111)-Richtung ein. Unterschiedlich ist jedoch die Größe der Anisotropie, sie erreicht +0.25 MJ/m³ für polykristalline gegenüber +0.017 MJ/m³ für (111) orientierte Schichten (Literatur: epitaktische CrPt₃(111)-Filme auf Al₂O₃ (0001) $K_{eff} = +0.23$ MJ/m³ [136]). Zur Abschätzung der Anisotropie siehe Anhang. Bei (001) orientierten Filmen liegt die leichte Richtung der Magnetisierung in der Filmebene mit $K_{eff} = -0.024$ MJ/m³. Maret *et al.* fanden für CrPt₃ (001) auf MgO (001) eine Anisotropie von $K_{eff} = -0.015$ MJ/m³ [136]. Materialien ohne große intrinsische magneto-kristalline Anisotropie entwickeln eine effektive Anisotropie, die aufgrund der Formanisotropie die leichte Richtung der Magnetisierung in die Ebene drückt. Die Sättigungsmagnetisierung der Filme ist mit ca. 200 kA/m kleiner als der Wert für Volumenmaterial (380 kA/m). Die Magnetisierung des polykristallinen Filmes ist mit 350 kA/m wesentlich näher an dem von Volumenmaterial.

In der Literatur findet man ebenfalls größere Unterschiede. Sugihara *et al.* benutzten MgO (001) und MgO (111) als Substrate für CrPt₃, um die kristalline Orientierung der leichten Richtung der Magnetisierung zu bestimmen [155]. Dieser Zugang ist

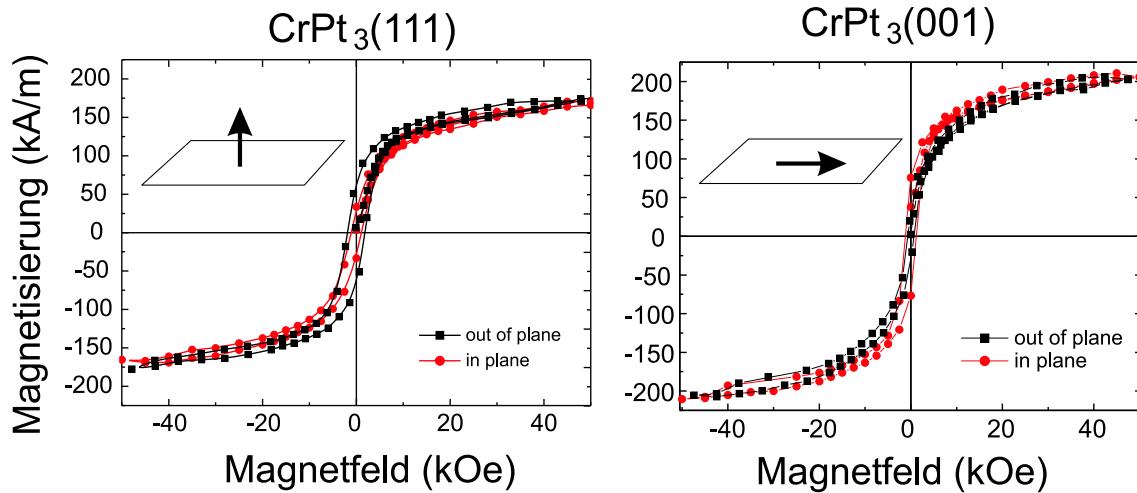


Fig. 6.11: *in-plane* und *out-of-plane* Magnetisierungsmessungen von $\text{CrPt}_3(111)$ -Schichten bzw. (001) auf $\text{SrTiO}_3(111)$ und (001) zeigen eine Anisotropie senkrecht zur Filmebene für die (111)-Orientierung, parallel zur Filmebene für die (001)-Orientierung.

präziser als die Wahl unterschiedlicher Substratmaterialien, da Unterschiede der Wachstumsvorgänge auf demselben Material minimiert werden können.² Sugihara *et al.* fanden für **beide** Orientierungen eine in der Filmebene liegende leichte Richtung der Magnetisierung [155] im Gegensatz zu den Ergebnissen von Maret *et al.* [136]. Die magnetische Anisotropie von CrPt_3 scheint also weniger empfindlich abhängig von Wahl der Orientierung als von der Wahl des Substrats zu sein. Eine solche Aussage ist unbefriedigend, da die physikalische Ursache der Anisotropie damit nicht geklärt ist.

Es ist bekannt, dass eine Verzerrung insbesondere von hochsymmetrischen Kristallstrukturen zu einer Veränderung der magnetischen Anisotropien führen kann. In der Tat sind die CrPt_3 -Filme auf Al_2O_3 (0001) stark in (111)-Richtung verzerrt ($\Delta d/d_{(111)} = -2.7 \cdot 10^{-3} \dots +1.3 \cdot 10^{-3}$ in Abhängigkeit von der Substrattemperatur) [136]. Da die hohe Anisotropie auch in polykristallinen Schichten auftritt und sich mit der Substrattemperatur ändert, liegt die Annahme nahe, dass die Verzerrung aus den unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat resultiert. Haftet die Schicht auf dem Substrat, so wird diese nach dem Abkühlen auf Mess- bzw. Raumtemperatur verzerrt (sog. *clamping*). Der Effekt ist materialabhängig. Abbildung 6.12 zeigt die Gitterverzerrung in Abhängigkeit von der Substrattemperatur. Die Abbildung illustriert, dass die stärkste positive Verzerrung bei Quarz und Saphir auftritt, wohingegen das Wachstum auf SrTiO_3 und MgO zu einer negativen Verzerrung führt.

Sollte dieser Effekt einen Einfluss auf die magnetische Anisotropie auswirken, so müsste sich eine Abhängigkeit der Anisotropie von der Wachstumstemperatur zeigen. Nun wurde in den vorherigen Abschnitten gezeigt, dass die Morphologie und

² Auch bei gleichem Material sind die Wachstumsvorgänge orientierungsabhängig (Kapitel 4).

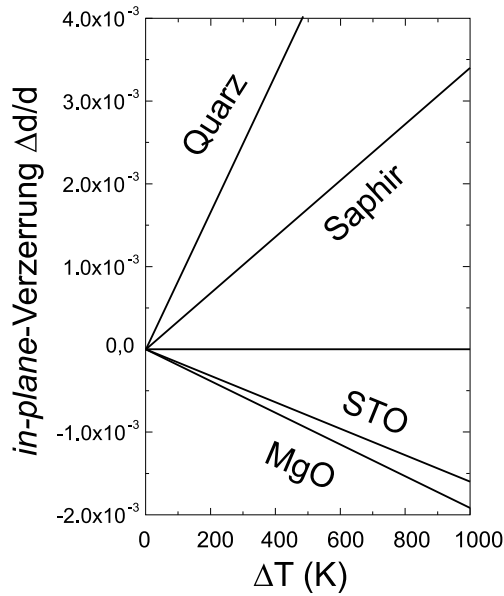


Fig. 6.12: Gitterverzerrung aufgrund von verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten der Substrate ('thermischer Stress'). ΔT entspricht der Temperaturdifferenz zwischen Wachstums- und Messtemperatur.

die chemische Überstrukturordnung von der Wachstumstemperatur determiniert wird. Sättigungsmagnetisierung und chemische Überstruktur sind direkt voneinander abhängig. Dieser Zusammenhang wird in Abbildung 6.13 deutlich. Mit höherer

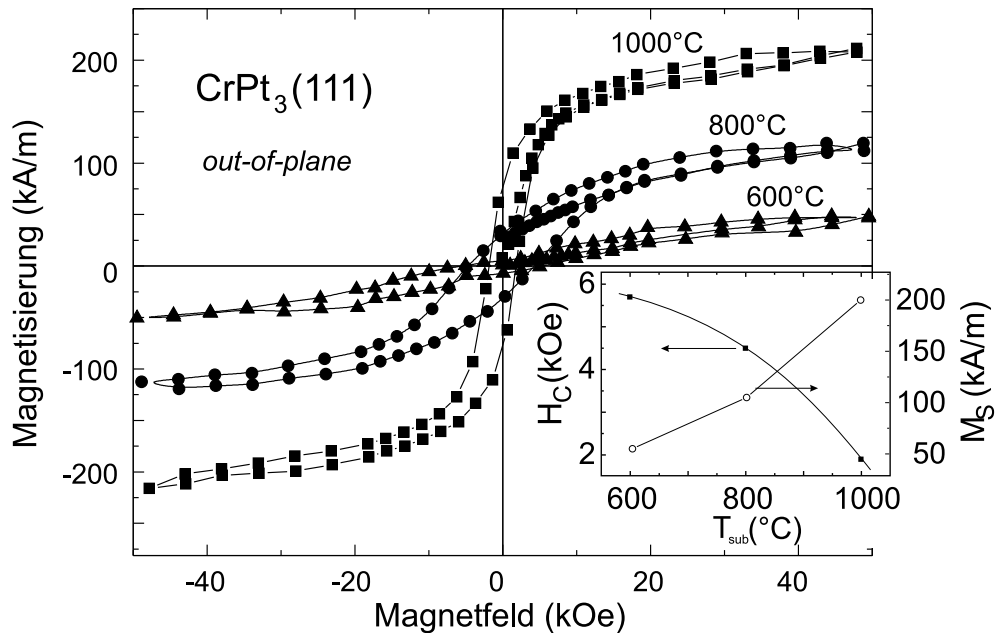


Fig. 6.13: *Out-of-plane* Hysteresekurven von $\text{CrPt}_3(111)$ -Filmen in Abhängigkeit der Wachstumstemperatur (Magnetisierungsmessungen bei 10 K). Der Einschub zeigt die Abhängigkeit des Koerzitivfeldes und der Sättigungsmagnetisierung von der Substrattemperatur

Substrattemperatur steigt die Sättigungsmagnetisierung. Da $K_{eff} = \frac{1}{2}M_S H_A$ [2],

steigt auch die Anisotropiekonstante mit der Substrattemperatur und macht eine detaillierte Aussage schwierig. Ein Hinweis auf mögliche andere Effekte ist jedoch die starke Abhängigkeit des Koerzitivfeldes von der Substrattemperatur (siehe Einschub in Abbildung 6.13.) Dieses sinkt mit höherer Substrattemperatur, was durch eine Abnahme des Anisotropiefeldes erklärt werden kann. Ein schlüssiger Beweis ist dies nicht, da die Morphologie ebenfalls einen starken Einfluss auf das Koerzitivfeld und die Anisotropie hat.

Daher wurde nach einem Weg gesucht, *strain*-Effekte an ein und derselben Probe nachzuweisen, um mögliche Wachstumseinflüsse ausschließen zu können. Dazu wurde ein CrPt_3 -Film auf Glimmer gewachsen. Der Film wächst epitaktisch in (111)-Orientierung. Entsprechend liegt die leichte Richtung der Magnetisierung schon ohne von außen angelegter Verspannung senkrecht zur Filmebene, wie in Abbildung 6.14 gezeigt wird. Das nur $20\text{ }\mu\text{m}$ dicke Glimmersubstrat wurde um einen Rundstab gewunden, so dass die Schicht *in-plane* einmal negativ und einmal positiv gestaucht wird (siehe Abbildung 6.14). Dies resultiert in einer positiven bzw. negativen Stau-

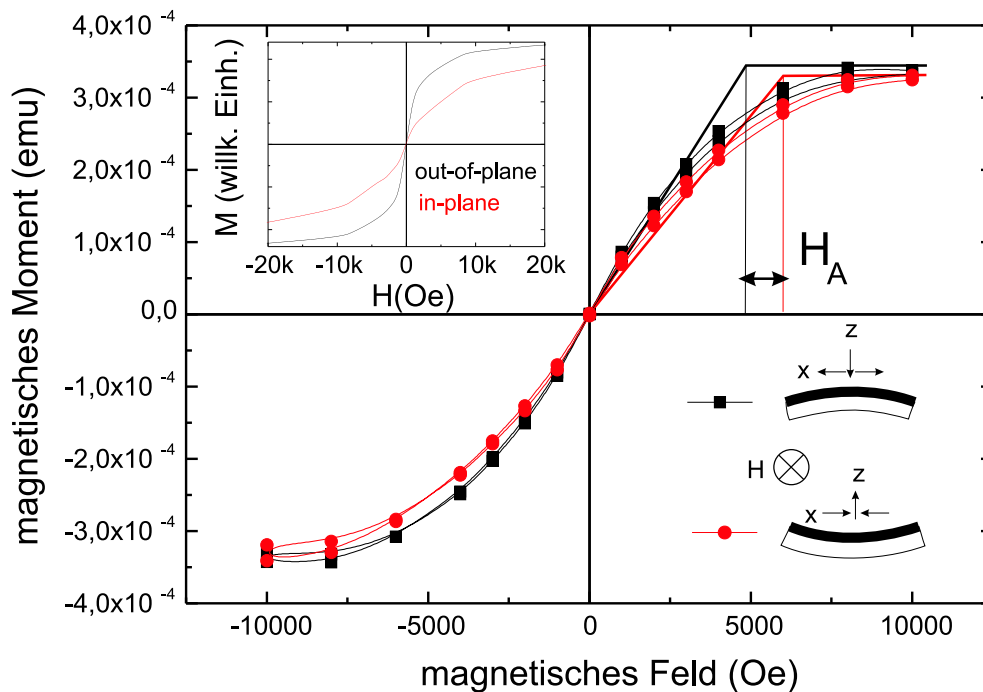


Fig. 6.14: *In-plane* Hysteresekurven eines $\text{CrPt}_3(111)$ -Films auf Glimmer in Abhängigkeit einer durch Biegung des Substrats ausgeübten Verzerrung (Magnetisierungsmessungen bei 10 K). Der obere Graph zeigt die *in-plane* und *out-of-plane* Hysteresekurven des nicht-verspannten Filmes.

chung senkrecht zur Filmebene. Der Biegeradius und die Substratdicke bestimmen die Verzerrung. Eine Abschätzung (Strahlensatz) ergibt $\Delta d/d_x = \pm 7 \cdot 10^{-3}$ bei $\Delta d/d_y = \text{const.}$ für die *in-plane*-Verzerrung. Durch die *in-plane* Verzerrung wird eine nicht genau bekannte *out-of-plane* Verzerrung hervorgerufen ($|\Delta d/d_z| \leq 7 \cdot 10^{-3}$). Das Magnetfeld wurde *in-plane* so angelegt, dass ein Entmagnetisierungsfaktor nicht

berücksichtigt werden muss und die Geometrie beim Biegen nicht verändert wird. Von den Hysteresekurven wurde der identische (paramagnetische) Anteil des Substrates und Biegeaufbau abgezogen.

Somit resultieren die Unterschiede der beiden Hysteresekurven in Abbildung 6.14 ausschließlich aus *Strain*-Effekten. Das Anisotropiefeld vergrößert sich bei einer Streckung der *out-of-plane* Gitterkonstante - in qualitativer Übereinstimmung mit der oben diskutierten thermischen Gitterkonstantenänderung. Der Effekt ist andererseits nicht groß genug, um allein die magnetische Anisotropie zu erklären. Zusammenfassend kann daher festgestellt werden, dass durch *strain* die magnetische Anisotropie verändert werden kann, die preferentielle leichte Richtung der Magnetisierung (in [111]-Richtung) jedoch wahrscheinlich durch die intrinsische elektronische Struktur hervorgerufen wird [118], die in den folgenden Abschnitten untersucht wird.

Weiterführende Experimente (insbesondere die quantitative Bestimmung der Gitterverzerrung mittels Röntgenbeugung) werden an dieser Stelle nur als Ausblick für die Zukunft vorgeschlagen.

6.4 Elektronische Struktur und Magnetismus von T_xPt_{1-x} -Legierungen

Die elektronische Struktur der T_xPt_{1-x} -Legierung ist aufgrund der großen Anzahl an Elektronen pro Einheitszelle und der vielfältigen Wechselwirkungen untereinander sehr komplex. Schon die theoretische Beschreibung muss Näherungen benutzen, deren Gültigkeit im Einzelfall zu überprüfen ist. Darüberhinaus werden durch das Experiment immer nur einzelne Aspekte mit der durch den Aufbau gegebenen Auflösung detektiert. Wesentliche theoretische und experimentelle Näherungen sind:

- Die elektronische Struktur wird im Rahmen einer Einteilchen-Bandstruktur diskutiert.
- Vielteilcheneffekte (Korrelation etc.) werden vernachlässigt bzw. über eine Anpassung des entsprechenden Einteilchenpotentials eingeführt.
- Die endliche Energie- und Impulsunschärfe des Photoemissionsexperimentes verhindert eine Auflösung der Bandstruktur von TPt_3 . Die elektronische Struktur wird daher insbesondere durch ihre Abhängigkeit von experimentellen Parametern untersucht und mit der Theorie verglichen.

Im Experiment können Zusammensetzung und chemische Ordnung der Legierung geändert und deren Auswirkungen auf die magnetischen und elektronischen Eigenschaften untersucht werden. Dieser Schritt soll zunächst theoretisch vollzogen werden.

Dazu wurde die elektronische Bandstruktur von Pt in der natürlichen fcc-Struktur mit Hilfe des *tight-binding*-Formalismus berechnet. Dieser Formalismus ist keine *ab-initio*-Methode, es lassen sich jedoch Charakter und Symmetrie der Bänder leichter

diskutieren. Die Rechnung berücksichtigt ein s - und fünf d -Bänder mit nächster und übernächster Nachbarwechselwirkung. Die Überlappungsintegrale für Pt wurden [18] entnommen. Die Lösung der Energieeigenwerte des Hamilton-Operators wurde mittels MATHEMATICA^{TM} berechnet. In Abbildung 6.15 sind die Eigenwerte in Abhängigkeit vom k -Vektor in $[001]$ -Richtung dargestellt (\simeq Bandstruktur von fcc-Pt entlang Γ -X).

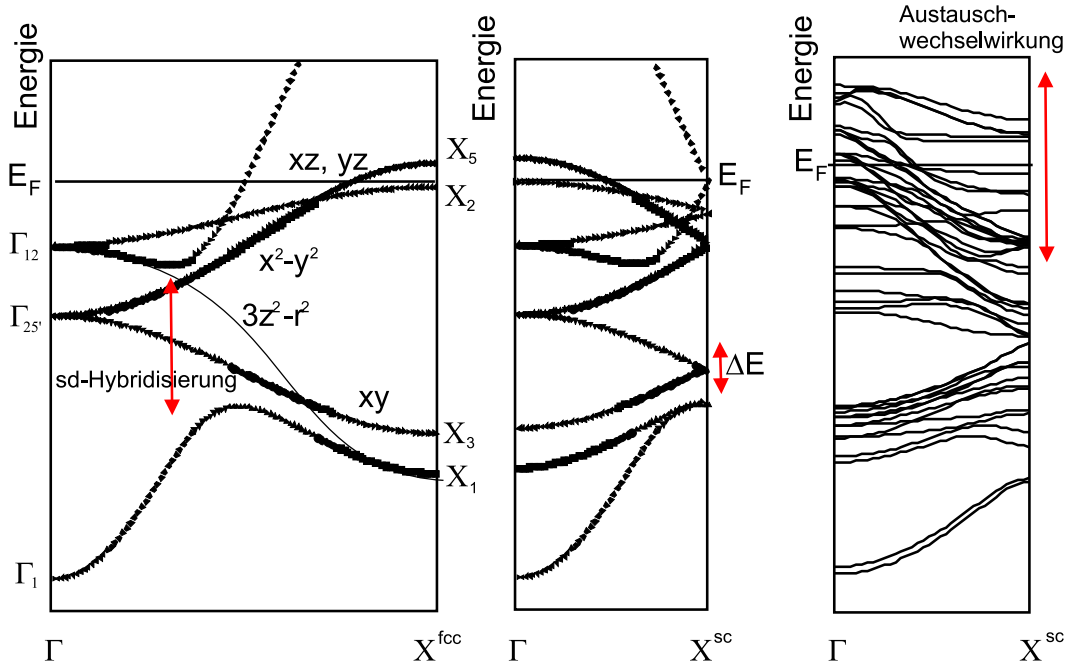


Fig. 6.15: Entstehung der Bandstruktur der TPt_3 -Legierungen, ausgehend von fcc-Pt (TBA-Methode) über eine hypothetische sc-Pt-Struktur bis hin zu einer LSDA-Rechnung für sc- MnPt_3 .

Die Bandstruktur zeigt die typischen Charakteristika eines d -Metalls. Die Aufspaltung der $5d$ -Bänder (\simeq Bandbreite) ist jedoch wesentlich größer als die der $3d$ -Übergangsmetalle. In der fcc-Symmetrie hybridisiert das s -Band mit dem $d_{3z^2-r^2}$ -Band (als Linie ist der Verlauf des d -Bandes ohne Hybridisierung skizziert). Dies bedeutet gleichzeitig eine Kopplung der eher lokalisierten d -Bänder an die s -Leitungselektronen. Pt ist unmagnetisch, daher sind alle Bänder zweifach entartet. Die Entartung wird durch die in dieser Rechnung nicht berücksichtigten Spin-Bahn-Kopplung aufgehoben. Diese ist relativ groß in Pt (experimenteller Wert aus PES-Messungen: $\xi_{5d} = 0.66$ eV [143]).

Die Symmetrie der elektronischen Struktur wird bei Bildung einer $L1_2$ -Struktur vermindert. Die $L1_2$ -Struktur hat eine einfache kubische Symmetrie (sc: *simple cubic*), d.h. auch die Symmetrie des reziproken Raumes wechselt von einer fcc-BZ in eine sc-BZ. Insbesondere in $[100]$ -Richtung halbiert sich der maximale k -Vektor. Diesem wird durch die Faltung der Bandstruktur Rechnung getragen (siehe Abb. 6.15 Mitte).

Die unterschiedlichen Atome führen zu einer Aufspaltung ΔE an der BZ-Grenze X_{sc} . Dies wird deutlich durch den Vergleich mit einer *ab-initio*-LSDA-Bandstrukturrech-

nung [144] von MnPt_3 . In der auf den ersten Blick sehr komplizierten Bandstruktur lassen sich die 'gefalteten' Pt-Bänder wiedererkennen. Insbesondere bei höheren Bindungsenergien ist die Übereinstimmung gut. Die Berechnung der elementspezifischen Zustandsdichte ergibt eine Häufung der Mn-Zustände in der Nähe der Fermikante. Diese spüren eine große Austauschwechselwirkung (ca. 1-3 eV [144]), so dass sich in der Nähe der Fermikante fast nur Majoritätsladungsträger befinden. Dies erklärt die Abweichung der TPt_3 -Bandstruktur von der des reinen Pt bei niedrigeren Bindungsenergien. Die große Austauschwechselwirkung ist neben der hohen Zustandsdichte die Ursache des Ferromagnetismus von MnPt_3 , wofür im nächsten Abschnitt experimentelle Hinweise aufgezeigt werden.

Aus der obigen Diskussion lassen sich die folgenden wesentlichen Punkte extrahieren:

- Die elektronische Struktur der $\text{T}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Legierungen wird durch die Pt-Struktur vorgegeben.
- Von Pt (fcc) nach geordnetem TPt_3 (L_{12}) erfolgt eine Symmetrierniedrigung.
- Die Zustandsdichteverteilungen des Übergangsmetalls und des Pt sind unterschiedlich.
- Bei konstanter Bandstruktur wird die Position des Fermineiveaus durch die Gesamtanzahl der Elektronen (pro Einheitszelle) bestimmt (*rigid-band*-Modell). In erster Näherung ist also die Bindungsenergie der Bänder relativ zu E_F eine lineare Funktion von der Übergangsmetallkonzentration.

6.4.1 Magnetismus und elektronische Struktur von MnPt_3

Geordnetes MnPt_3 ist ferromagnetisch mit einer Curietemperatur von 380 K. Neutronenmessungen ergeben ein magnetisches Moment $\mu_{\text{Mn}} = 3.68\mu_B$ auf den Mn-Plätzen und $\mu_{\text{Pt}} = 0.12\mu_B$ auf den Pt-Plätzen [120]. Die Pt-Momente sind durch das Mn induziert. Das atomare Kopplungsschema für einen Mn-Zustand mit fünf d -Elektronen ergibt einen ${}^6S_{5/2}$ -Zustand, d.h. ein Spinmoment von $5\mu_B$ und ein Bahnmoment von 0. In Übergangsmetallen im festen Zustand ist das Bahnmoment *gequencht*, d.h. auch bei Vorhandensein eines Bahnmoments im freien Atom ist dieses im Festkörper verschwindend klein [14], und auch die Gesamtmagnetisierung im festen Zustand ist durch den itineranten Charakter meistens kleiner als die des freien Atoms. Bandstrukturechnungen und XMCD-Messungen bestätigen das verschwindend kleine Bahnmoment von Mn [145]. Die Neutronenmessungen zeigen eine Lokalisierung der magnetischen Momente am Mn, wohingegen in der neuen Literatur eher ein itinerantes Bild zur Erklärung des Magnetismus herangezogen wird [22, 120]. Nun bedeutet auch ein Stonermagnetismus eine gewisse Lokalisierung der Ladungsträger, da die hohe Zustandsdichte an der Fermikante nur durch eine schmale Bandbreite erreicht wird (Kapitel 2.2). Auch die Induktion eines magnetischen Moment im Pt lässt auf eine Hybridisierung, d.h. eine partielle Delokalisierung, schließen.

Im folgenden wird die elektronische Struktur mittels Photoemission untersucht. Durch einen Vergleich mit Magnetisierungsdaten wird ein Zusammenhang zwischen Magnetisierung und Zustandsdichte ermittelt, der ein eindeutiger Hinweis auf den itineranten Charakter des Ferromagnetismus von MnPt_3 ist.

Die Messungen wurden winkelaufgelöst an (111) und (001) orientierten MnPt_3 -Schichten auf SrTiO_3 durchgeführt. Die Präparation ist ausführlich in [74, 146] beschrieben. In Abbildung 6.16 ist repräsentativ die Messung für die (111) Orientierung mit $k_{\parallel} = 0$ (*normal emission*, $\hbar\omega = 21.2$ eV) aufgeführt. Die Interpretation eines winkelaufgelösten Photoemissionsspektrums lässt sich am leichtesten mittels des Dreistufenmodells durchführen. Dies ist in Abbildung 6.16 zeichnerisch dadurch gelöst, dass die Bandstruktur (Initialzustand) in Γ -R-Richtung zusammen mit dem Endzustand der Photoelektronen neben dem gemessenen Spektrum dargestellt ist. Der Endzustand (Freie-Elektronen-Näherung mit $m_e = m_0$ und $V_0 = 12$ eV, für Details siehe [146]) ist um 21.2 eV zu größeren Bindungsenergien verschoben, so dass ein Schnitt von Bandstruktur und Parabel mit einem Peak im Spektrum zusammenfallen sollte. Für die Strukturen E_1 , E_2 und E_3 können entsprechende Schnittpunkte gefunden werden. Auffällig ist das Fehlen einer Struktur in der Nähe von -6 eV, in Abbildung 6.16 mit einem Kreis markiert. Dieser Effekt kann durch die Abhängigkeit der gemessenen Strukturen von der Messgeometrie erklärt werden. Die Messungen in (001)-Richtung (hier nicht dargestellt) zeigen bei ca. -6 eV ein ausgeprägtes Maximum. Die Auswahlregeln (siehe Kapitel 3.2) werden durch die kristalline Symmetrie und die Messgeometrie bestimmt. Das Fehlen einer symmetrieraufgelösten Bandstrukturechnung erschwert eine Berechnung der Auswahlregeln. Photoemissionsmessungen an von der Symmetrie her vergleichbaren Pt (111) - Oberflächen zeigen bei -4 eV einen großen Polarisierungseffekt, d.h. die Wirkung der Auswahlregeln [147].

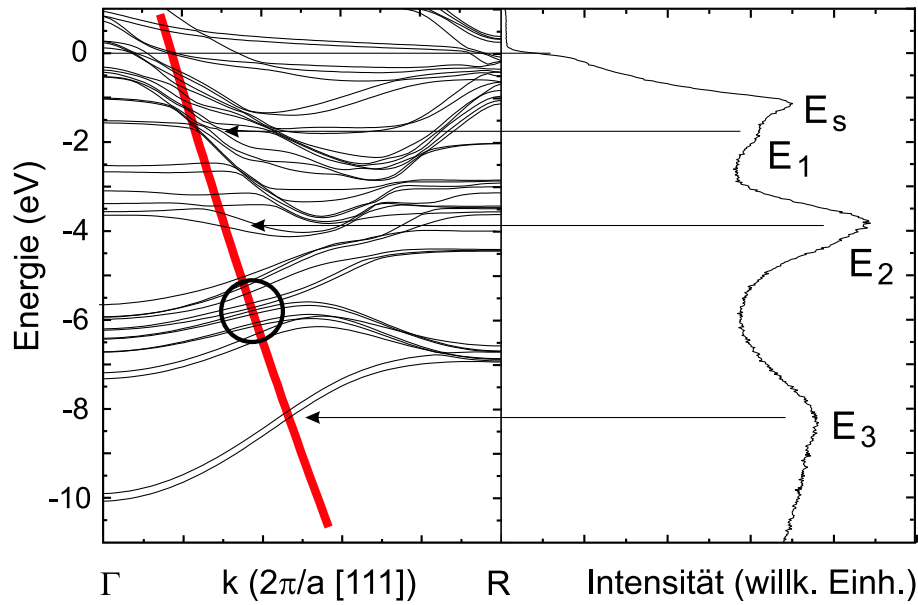


Fig. 6.16: Rechts: Photoemissionsmessung von MnPt_3 (111) unter Verwendung der He I-Linie. Links: Interpretation des Spektrum durch optische Anregung zwischen der Volumenbandstruktur und freier Elektronen-Parabel.

Das Maximum E_2 entspricht nach Hasegawa den Bändern mit den Ursprüngen $\Gamma_{25}^{\uparrow\downarrow}$ mit einer Elementverteilung von ca 1 Mn (3d): 4 Pt (5d) [148]. Dieser Pt-dominierte Zustand wird als Referenzzustand für die Diskussion der Konzentrationsabhängigkeit benutzt. E_3 rührt von den s -Zuständen her (ebenfalls Pt dominiert). Auch E_1 lässt sich durch einen Volumenbandübergang erklären. Dieser Zustand ist Mn dominiert (aus Vergleich mit den Rechnungen von [148]). Eine Besonderheit ist E_s . Diese Struktur ließe sich durch ein Volumenband erklären. Es werden im folgenden jedoch die Punkte zusammengefasst, diese Struktur als Oberflächenresonanz zu interpretieren:

- Die Struktur hat - gemessen an anderen Strukturen - eine sehr kleine Halbwertsbreite.
- Beruhend auf Bandstrukturechnungen befinden sich in der Nähe der Fermienergie hauptsächlich Mn-dominierte Zustände. Diese sind hochkorreliert, was bei 3d-Bandelektronen zu breiten Spektren führt [36].
- Winkelabhängige Messungen zeigen eine Dispersion von nur 0.2 eV (die Volumenstrukturen haben eine Dispersion zwischen 0.5 und 2 eV).
- Die Struktur fehlt in Photoemissionsspektren von MnPt_3 (001)-Oberflächen.
- Die Struktur zeigt keine Energie-Abhängigkeit von der Mn-Konzentration der Legierung (Abbildung 6.17), die größte Intensität wird jedoch bei der stöchiometrischen Zusammensetzung erreicht.

Aufgrund der endlichen Energie- und Impulsauflösung lassen sich nur wenige Bänder identifizieren. Eine tiefere Aussage erhalten die Photoemissionsmessungen aber durch die Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Legierung. In Abbildung 6.17 sind

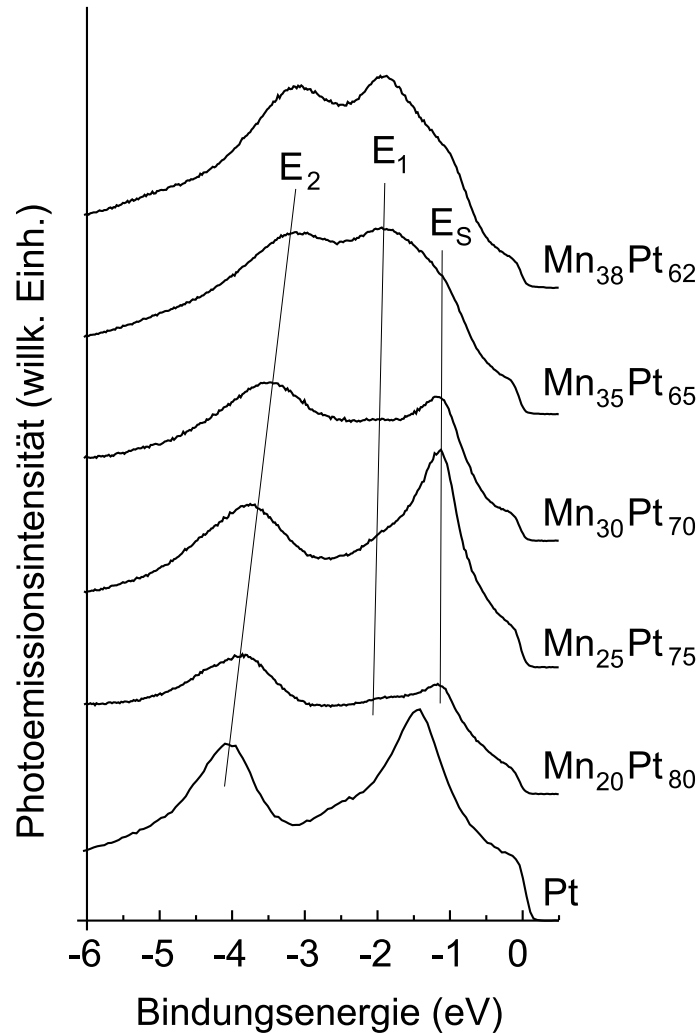


Fig. 6.17: Konzentrationsabhängigkeit der elektronischen Struktur von Mn-Pt-Legierungen: Winkelaufgelöste Photoemission an $\text{Mn}_x\text{Pt}_{100-x}(111)$ -Oberflächen, Bestrahlung mit He I - Linie, *normal emission*.

die winkelaufgelösten Spektren für $\text{Mn}_x\text{Pt}_{100-x}(111)$ -Oberflächen in Abhängigkeit von der Mn-Konzentration dargestellt. Die reine Pt-Oberfläche zeigt drei Strukturen, die sich eindeutig durch Vergleich mit Literaturmessungen [147] den Volumenbändern Λ_{4+5}^{8+} (-3.95 eV), Λ_{4+5}^{7+} (-2.35 eV), Λ_{4+5}^{8+} (-1.40 eV) zuordnen lassen. Die Volumenbandstruktur von Pt hat in Γ -L-Richtung drei zusätzliche Bänder mit Λ_6 -Symmetrie, die Übergänge in den Endzustand mit Λ_6 -Symmetrie sind aufgrund von Auswahlregeln verboten [147]. Rechnungen prognostizieren einen Hybridisierungseffekt der Pt-Zustände mit den Mn-Zuständen hauptsächlich in der Nähe der Fermienergie. Hier sollten sich Änderungen der Spektren bei der Substitution von Pt mit Mn zeigen. Dies wird in der Tat beobachtet: Es entstehen neue Struktu-

ren bei $E \leq E_F$ ($\Rightarrow E_1, E_S$), wohingegen die Struktur bei -4 eV erhalten bleibt ($\Rightarrow E_2$). Anhand der Konzentrationsabhängigkeit lassen sich einige der aus der Einzelspekttrumsanalyse erhaltenen Ergebnisse empirisch überprüfen. Struktur E_2 ist Pt-dominiert, E_1 hat einen höheren Mn-Anteil. Folgerichtig nimmt die Intensität von E_1 relativ zu E_2 bei Mn-Zugabe zu (Abb. 6.17). Das Photoemissionsspektrum bleibt zwischen $x = 20$ und $x = 38$ jedoch im prinzipiellen Aufbau erhalten.

Ein solches Verhalten lässt sich gut im Rahmen des *rigid-band*-Modells diskutieren, das die Veränderung der elektronischen Struktur durch eine Verschiebung der Fermienergie beschreibt. Struktur E_2 verschiebt sich linear in Abhängigkeit des Mn-Anteils (Abb. 6.18). Ausnahme bleibt, wie oben diskutiert, Struktur E_S . Vom physikalischen Gesichtspunkt am wichtigsten sind die Zustände am Fermi-niveau. Diese bestimmen neben der Wärmekapazität der Elektronen, der elektrischen und bei großen Wellenlängen optischen Leitfähigkeit etc. auch die magnetischen Eigenschaften (Stoner-Kriterium). Die Photoemissionsintensität an der Fermikante ist ein Mass für die Zustandsdichte der Elektronen, es gibt jedoch keine direkte Möglichkeit, aus der Intensität den Absolutwert der Zustandsdichte zu bestimmen. Hier ist die Intensität auf den Peak E_2 normiert.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Energiepositionen von E_2 , E_S und der Intensität am Fermi-niveau ist im Vergleich zur Magnetisierung und Curietemperatur der Filme in Abbildung 6.18 aufgetragen. Die Magnetisierung wurde bei 10 K mittels SQUID-Messungen bestimmt. Die Curietemperaturen wurden aus dem Temperaturverlauf der Remanenz extrapoliert. Sowohl die Energieverschiebung als auch die Curietemperatur sind linear abhängig von der Konzentration. Nimmt man an, dass sich für kleine Abweichungen von der 1:3 Stöchiometrie keine Änderungen am grundsätzlichen Aufbau der Bandstruktur ergeben (*rigid-band*-Modell), so wird durch den Mn-Anteil in der Legierung die Gesamtanzahl an Elektronen festgelegt, da Mn weniger Elektronen als Pt liefert. Der Verlauf der totalen Zustandsdichte von MnPt_3 ist über einen großen Energiebereich relativ konstant (vergleiche Abbildung 6.1). Mit Gleichung (2.27) ergibt sich daher ein linearer Zusammenhang zwischen der Fermienergie und dem Mn-Anteil. Da die Fermienergie auf den Wert $E_B = 0$ gesetzt wird, verschieben sich die Zustände linear mit x .

Das lineare Verhalten der Curietemperatur ist ein Ergebnis, dass schon in den 50er Jahren bekannt wurde. Die klassische Erklärung für den linearen Zusammenhang ist die Curie-Weiss-Methode. Dabei nimmt man an, dass die Austauschwechselwirkung J und der Mechanismus des Magnetismus konstant bleibt und die Curietemperatur T_C von der Anzahl y und Koordinationszahl z der magnetischen Momente abhängt [149]:

$$T_C = \frac{y}{2} \cdot \frac{z \cdot J}{k_B} \quad (6.2)$$

Im Fall kleiner Änderungen bleibt auch die Koordinationszahl konstant und T_C ist proportional zu y . Verallgemeinert man das Ergebnis, so bedeutet dies ein Festhalten an der elektronischen Struktur, bei dem nur die Anzahl an Spins und damit Ladungsträgern geändert wird. Dies entspricht wiederum dem *rigid-band*-Modell. Die lineare Abhängigkeit von T_C und der Bindungsenergie E_2 sind also in dem gleichen elektronischen Verhalten begründet.

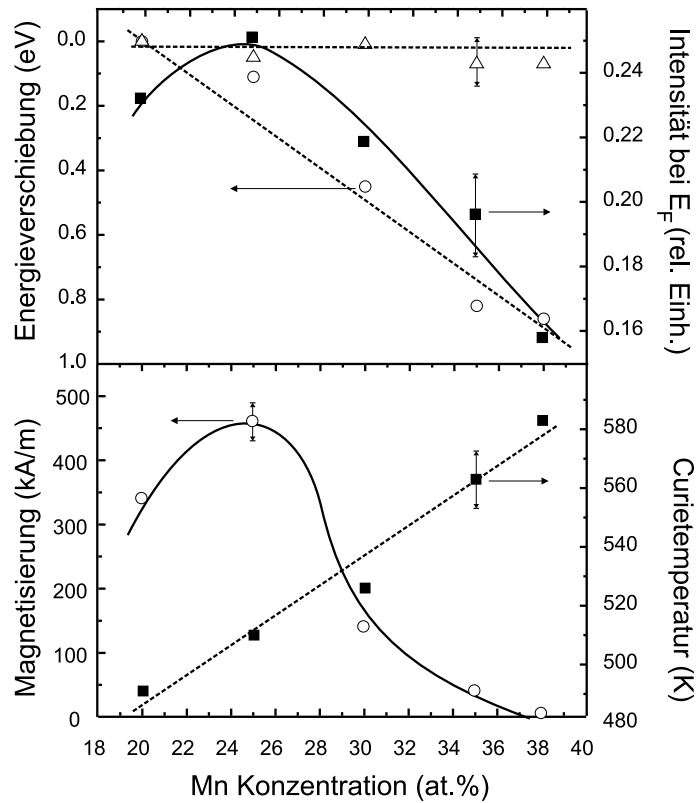


Fig. 6.18: Konzentrationsabhängigkeit der Energiepositionen von E_2 (Kreise), E_S (Dreiecke) und der Intensität am Fermi-niveau (Quadrate) im Vergleich zur Magnetisierung (Kreise) und Curietemperatur der Filme (Quadrate).

Wesentliches Ergebnis beider Herangehensweisen ist die konstante Austauschwechselwirkung J . Ist nun MnPt_3 ein itineranter Ferromagnet, so sollte für ihn das Stoner-Kriterium gelten: $M \propto N(E_F)$ mit $J = \text{const}$ (siehe Kapitel 2.2). In der Tat zeigt Abbildung 6.18 einen direkten Zusammenhang zwischen den beiden fundamentalen Größen M und $N(E_F) \simeq I(E_F)$. Dies ist ein direkter Hinweis für den itineranten Charakter des Ferromagnetismus in MnPt_3 .

6.4.2 Elektronische Struktur und Magnetismus von CrPt₃

Trotz des isoelektronischen Aufbaus zeigt der Magnetismus von CrPt₃ interessante Abweichungen zu demjenigen von MnPt₃. Die Cr-Atome bilden ein ferromagnetisches Untergitter, das im Pt induzierte Moment steht jedoch antiparallel dazu. Das effektive magnetische Moment von CrPt₃ ist etwas kleiner als das von MnPt₃, wesentlich ist jedoch ein nicht zu vernachlässigender Anteil des Cr-Bahnmoments (theoretische Rechnungen: $\mu_{Cr}^s = +2.72\mu_B$, $\mu_{Cr}^l = +0.15\mu_B$ und $\mu_{Pt}^s = -0.03\mu_B$, $\mu_{Pt}^l = 0.05\mu_B$, Momente pro Atom [118]). Zur Anschauung siehe Abbildung 6.19.

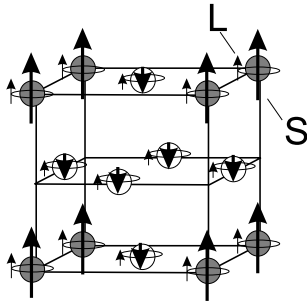


Fig. 6.19: Skizze zur Verdeutlichung der Anordnung von Spin- (S) und Bahnmoment (L) in CrPt₃. Cr-Atome sind grau hinterlegt, Pt-Atome weiß.

Experimentelle Werte - insbesondere bei der Unterscheidung von Spin- und Bahnmoment - streuen stark. XMCD-Messungen ergeben ein kleines paralleles Spinmoment auf dem Pt ($+0.02\mu_B$), aber ein großes antiparalleles Bahnmoment auf dem Pt ($-0.12\mu_B$ pro Einheitszelle) [150]. Neutronenmessungen ergeben ein Gesamtmoment von $-0.26\mu_B$ pro Einheitszelle auf dem Pt und ein Gesamtmoment von $+3.27\mu_B$ pro Einheitszelle auf den Cr-Plätzen, was konsistent zumindest die antiparallele Kopplung von Cr und Pt bestätigt. Geht man wie oben von dem naiven Standpunkt einer atomaren $L - S$ -Kopplung der Elektronen im Cr aus, so würde sich in der Tat für einen d^4 -Zustand ein Bahnmoment ungleich Null ergeben: $S = 4/2$, $L = -2$. Ein positives Bahnmoment des Cr in CrPt₃ bedeutet die Verletzung der dritten Hundschen Regel, eine sehr seltene Ausnahme [118]. Auch die antiparallele Kopplung von Spin- und Bahnmoment im Pt widerspricht der Regel. Eine zweite Besonderheit von CrPt₃ ist die große magnetische Anisotropie (Theorie: $0.55\text{ meV/Einheitszelle}$ (0 K), Experiment: $0.3\text{ meV/Einheitszelle}$ (RT) [118, 136]).

Diese zum Teil nur theoretisch gezeigten Eigenschaften können ausschließlich durch eine detaillierte Kenntnis der Bandstruktur erklärt werden. Eine LSDA-Bandstrukturrechnung ist in Abbildung 6.20 dargestellt. Eine theoretische Betrachtung führt die anomalen magnetischen Eigenschaften auf die besondere Hybridisierung der Cr 3d - Pt 5d - Zustände zurück. Dies lässt sich gut an der Verteilung der Cr-Zustände erkennen. Dazu sind in Abbildung 6.20 Bänder mit mehr als 20 at.% Cr mit Balken versehen. Die Länge der Balken ist ein Maß für den Cr-Anteil. Erstes Ergebnis ist die Konzentration der Cr-Zustände in der Nähe des Fermi-niveaus. Zweite interessante Beobachtung ist die hohe Zustandsdichte am X- und M-Punkt, wohingegen am Γ - und R-Punkt die Zustandsdichte erniedrigt ist. Es entstehen also Loch-artige Cr-Zustände am Γ -Punkt. Diese Spin-up-Löcher (Spin-Analyse) führen zu einem negativen Pt-Moment und zu einem positiven Bahnmoment des Chroms [145, 118].

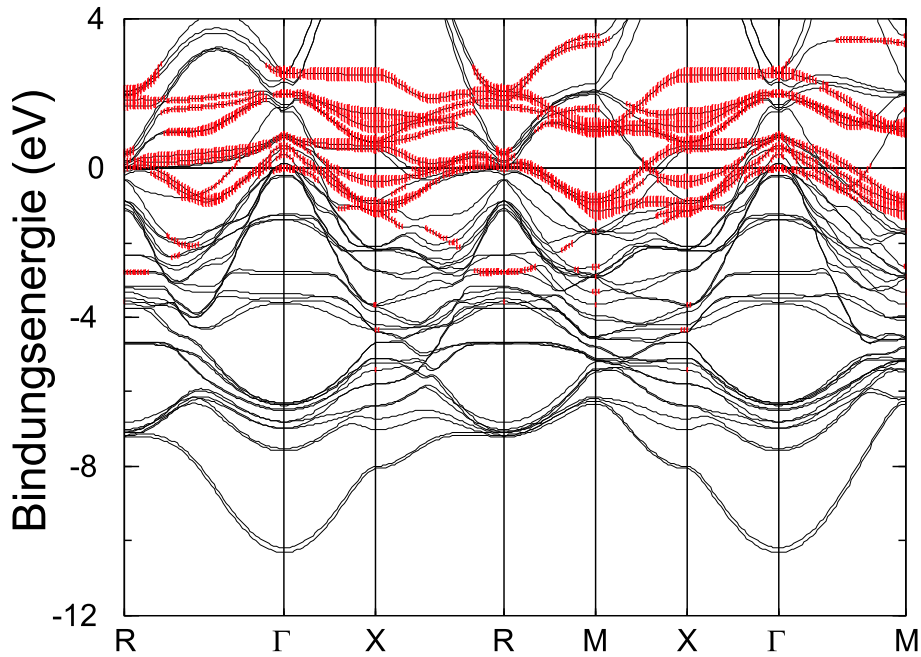


Fig. 6.20: CrPt₃-Bandstruktur (LSDA-Rechnungen [153]). Bänder mit mehr als 20 at.% Cr sind mit Balken indiziert. Die Länge der Balken ist ein Mass für den Cr-Anteil.

Die Aussage wurde aus Bandstrukturrechnungen gewonnen, deren Aussagekraft über Korrelationseffekte (Hundsche Regeln) kontrovers diskutiert wird (vergleiche Kapitel 2.2).

Eine relativ anschauliche Begründung liefert das Modell von Imada *et al.* [151]. Es vereinfacht die komplexe Bandstruktur der TPt₃-Legierungen und betrachtet nur die Spin-aufgelöste Zustandsdichte (PDOS) des T-Atoms. Eine kugelsymmetrische Umgebung erzeugt eine Aufspaltung der Zustandsdichte in ein Majoritäts- und Minoritätsband ('Stoner-Modell', Abbildung 6.21 (a)). Als erste Näherung wird nur die Projektion des Bahnmoments l_z betrachtet. Beim 'Einschalten' einer Spinbahnkopplung werden die Bänder proportional zu $\xi \cdot l_z s_{\pm}$ verschoben (Abb. 6.21 (a)). Ist die PDOS weniger als halbvoll, so sind l_z -Bänder mit negativem l_z und positivem Spin gefüllt. Spin und Bahnmoment stehen also antiparallel zueinander. Ist die PDOS mehr als halbvoll, wird positives l_z bei insgesamt positivem Spin induziert; Spin und Bahn stehen parallel zueinander. Die dritte Hundsche Regel ist also erfüllt.

Werden durch eine besondere Kristallfeldaufspaltung Subbänder wie in Abb. 6.21 (b) erzeugt, so reagieren die Subbänder e_g und t_{2g} unterschiedlich auf die Spin-Bahn-Kopplung. Ausschließlich Linearkombinationen zwischen Orbitalen des t_{2g} -Bandes (φ_{xy} und φ_{zx}) erzeugen ein $l_z \neq 0$, Linearkombinationen von Orbitalen aus dem e_g -Band ergeben immer $l_z = 0$ [151]. Nur bei einer ganz besonderen Lage der Fermienergie werden Zustände mit positivem l_z und positivem Spin besetzt (grau unterlegt in Abb. 6.21 (b)), d.h. Spin- und Bahnmoment koppeln parallel im Widerspruch zur dritten Hundschen Regel. Verallgemeinert man das Modell, so tritt eine Verletzung

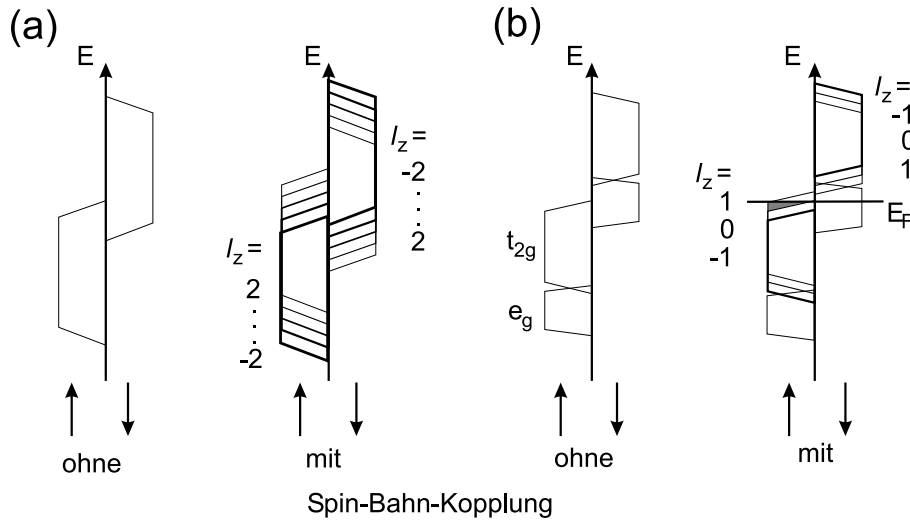


Fig. 6.21: Modell der partiellen 3d-Zustandsdichte (PDOS) für (a) den kugelsymmetrischen Fall und (b) den Fall, in dem die Hybridisierung die PDOS in ein e_g und t_{2g} -Band aufspaltet. Die dickste (dünnste) Linie entspricht einem negativen (positiven) l_z .

der dritten Hundschen Regel auf, wenn an der Fermikante Spin-up-Elektronen mit hoher Spin-Bahn-Kopplung vorherrschen und Spin-down-Elektronen keinen großen Beitrag zum Bahnmoment leisten. Die Spin-Bahn-Kopplung wird in CrPt_3 durch die Pt 5d-Elektronen vermittelt, diese hybridisieren mit den Cr 3d-Elektronen. Da die Hybridisierung nicht für alle Elektronen gleich ist, entsteht eine Situation ähnlich der in Abbildung 6.21 (b).

Die experimentelle Bestätigung kann zur Zeit nur über den Vergleich mit den Magnetisierungsdaten vorgenommen werden, die ihrerseits widersprüchlich sind. Für die Fragestellung nach Hybridisierung und Zustandsdichte ist die Photoemission allerdings die ideale Methode.

Dazu wurden Photoemissionsmessungen an (111) orientierten $\text{Cr}_x\text{Pt}_{100-x}$ Schichten ($0 \leq x \leq 60$, d.h. im kubischen Teil des Phasendiagramms, vergl. Figur 6.2) auf SrTiO_3 (111) durchgeführt. Zur Präparation siehe Kapitel 4 und Abschnitt 6.2 bzw. [75, 130]. Die winkelintegrierten Messungen (*normal emission*, $\hbar\omega = 21.2$ eV) sind in Abbildung 6.22 dargestellt. Aufgrund der vom elektronischen Aufbau her ähnlichen Legierungen MnPt_3 und CrPt_3 wurden vergleichbare Photoemissionsspektren erwartet. Die d-Bandbreiten der besetzten Zustände sind für beide Legierungen vergleichbar (ca. 4.5 eV). Dies entspricht der Erwartung, dass in beiden Fällen die elektronische Struktur von den Pt 5d-Zuständen dominiert wird. Die Struktur der Spektren ähnelt sich ebenfalls. Daher wurde auch bei $\text{Cr}_x\text{Pt}_{1-x}$ in Analogie zur Vorgehensweise bei MnPt_3 der Versuch unternommen, die elektronische Struktur über die Energieabhängigkeit der dominanten Photoemissionspeaks von der Zusammensetzung zu untersuchen. Jedoch verändert sich mit der Konzentration auch die Form der $\text{Cr}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Spektren (siehe Abbildung 6.22). Die Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit der elektronischen Struktur durch ein *rigid-band*-Modell ist daher

unzureichend. Die Verfolgung einzelner Strukturen über einen größeren Konzentra-

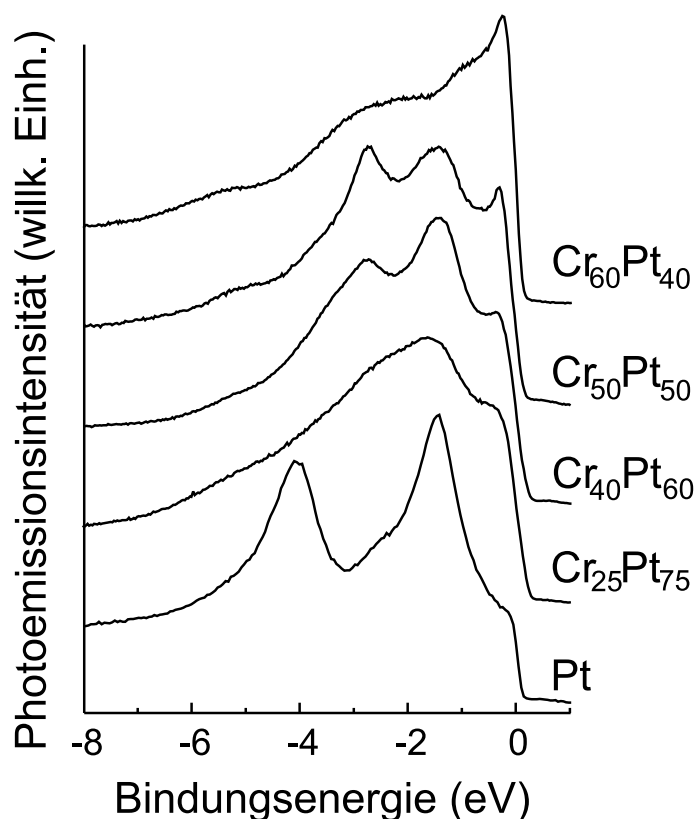


Fig. 6.22: Konzentrationsabhängigkeit der elektronischen Struktur von Cr-Pt-Legierungen: Winkelintegrierte Photoemission an $\text{Cr}_x\text{Pt}_{1-x}(111)$ -Oberflächen, Bestrahlung mit He I - Linie.

tionsbereich lässt sich am ehesten noch für die Cr-reichen Legierungen erkennen. Spektren mit hohem Cr-Anteil zeigen eine auffällige Struktur in der Nähe der Fermikante, welche im Spektrum der $\text{Cr}_{60}\text{Pt}_{40}$ -Oberfläche dominiert. Diese Struktur nimmt mit steigendem Pt-Anteil ab. Aus dieser phänomenologischen Betrachtung lässt sich schlussfolgern, dass die Zustände an der Fermikante vom Cr dominiert werden - in guter Übereinstimmung mit Bandstrukturechnungen.

Das Spektrum der $\text{Cr}_{25}\text{Pt}_{75}(111)$ Oberfläche unterscheidet sich jedoch völlig von allen anderen. Insbesondere lassen sich die einzelnen Strukturen nicht auflösen, was eine Aufschlüsselung des Spektrums in Band-Übergänge erschwert. Ähnliches gilt für die Interpretation der Winkelabhängigkeit. Dies deutet auf eine starke Delokalisierung der Elektronen hin. Eine genauere Untersuchung ermöglichen Photoemissionsmessungen mit Synchrotronstrahlung, die im nächsten Abschnitt diskutiert werden.

6.4.3 Photoemission mit Synchrotronstrahlung

Folgt man den Bandstrukturechnungen, so werden die interessanten magnetischen Eigenschaften von der anomalen Hybridisierung hervorgerufen. Diese lässt sich nur mit Hilfe von detaillierten *band maps* nachweisen. Um entlang von Hochsymmetriegerichtungen in der Brillouinzone mittels Photoemission messen zu können, muss die Photonenenergie eingestellt werden können (vergleiche Kapitel 3.2). Dieses wurde an CrPt₃(111)-Oberflächen mittels winkelaufgelöster Photoemission mit Synchrotronstrahlung durchgeführt.

Bevor die Messungen diskutiert werden, soll die *scan*-Richtung im reziproken Raum definiert werden (Abbildung 6.23). Eine Veränderung der Photonenenergie bei *normal emission* bedeutet das Durchfahren des reziproken Raumes entlang der Γ -R-Richtung. Damit ist die Richtung exakt bestimmt, jedoch ändern sich aufgrund der elementspezifischen Photoionisationswahrscheinlichkeiten die Intensitätsbeiträge der einzelnen Wellenfunktionen. Ein *band mapping* ist daher schwierig zu interpretieren. Die Extrema in der Dispersion der Bänder können durch Vergleich mit der

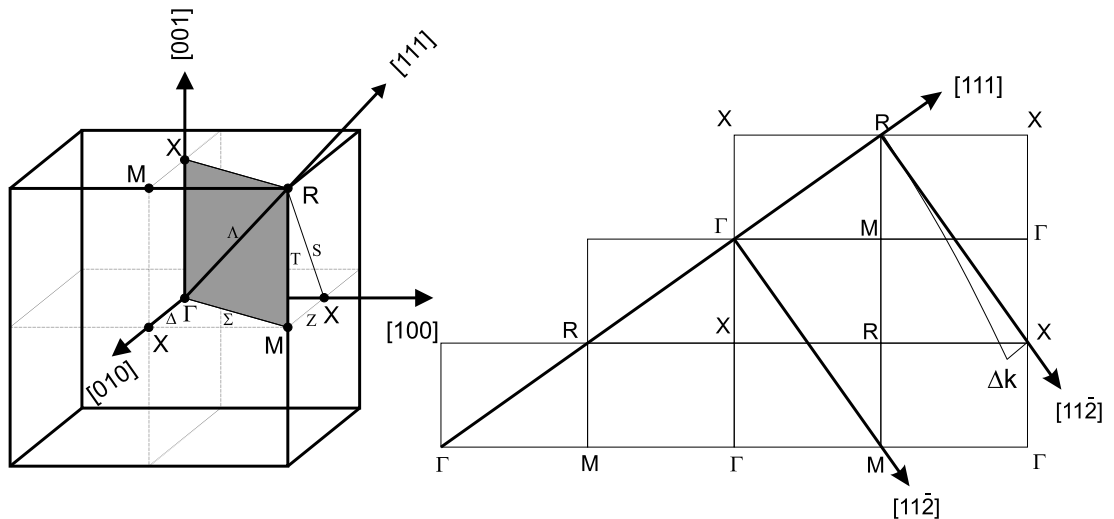


Fig. 6.23: Links: sc-Brillouinzone (BZ) der L1₂-Kristallstruktur. Rechts: Schnitt durch die BZ in der Γ -M-R-X-Ebene.

theoretischen Bandstrukturechnung den Hochsymmetriepunkten Γ und R zugeordnet werden. An diesen Punkten wurden winkelabhängige Photoemissionsmessungen durchgeführt. Dies entspricht dem Abfahren eines Kreises im reziproken Raum in der Γ -M-R-X-Ebene (bei Kippen in $[11\bar{2}]$ -Richtung). Da die BZ nach ca. 15° einmal durchfahren ist, wurde die Krümmung der Kurve vernachlässigt. Ein *band mapping* vom Γ bzw. R-Punkt in $[11\bar{2}]$ -Richtung entspricht daher dem Durchfahren des reziproken Raumes entlang Γ -M- Γ bzw. R-X-R (siehe Abbildung 6.23). Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass diese Richtungen keine Hochsymmetrielinien sind. Die Abweichung von der Geraden in Abbildung 6.23 lässt sich mit Gleichung (3.13) aus Abschnitt 3.2 am X-Punkt zu $\Delta k = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ abschätzen.

Abbildung 6.24 zeigt die winkelaufgelösten EDCs von CrPt₃(111) in *normal emission*

für Photonenenergien zwischen 30 und 140 eV. Die Spektren sind nicht stark struk-

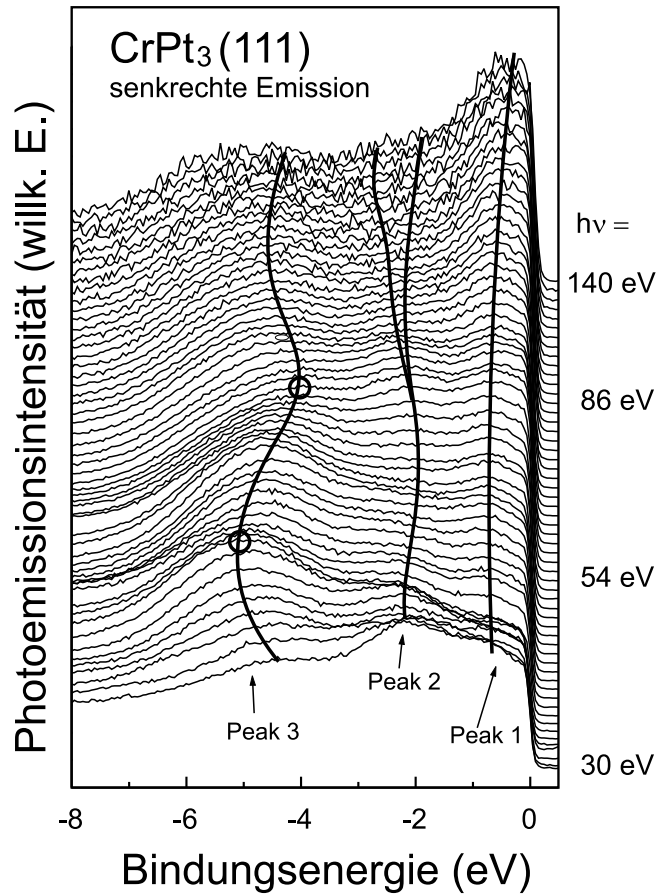


Fig. 6.24: Winkelaufgelöste Photoemissionsspektren in Abhängigkeit von der Photonenenergie in *normal emission*. Die Augenführungslinien deuten eine Dispersion der Bänder an. Die Kreise bezeichnen die Lage der Hochsymmetriepunkte Γ ($\hbar\omega = 86$ eV) und R ($\hbar\omega = 54$ eV).

turiert, d.h. die komplexe Bandstruktur wird aufgrund der Elektronenkorrelation (Abschnitt 3.2) nicht aufgelöst. Drei wesentliche Strukturen lassen sich ausmachen (mit *peak 1,2,3* bezeichnet). Augenführungslinien repräsentieren die Dispersion der Bänder. Zwei Extrema im Bandverlauf können aus diesen Strukturen ermittelt werden (gekennzeichnet mit Kreisen bei $\hbar\omega = 54$ eV, $\hbar\omega = 86$ eV in Abb. 6.24). Diese werden durch einen Vergleich mit der theoretischen Banddispersion den Hochsymmetriepunkten R und Γ zugeordnet. An diesen Punkten werden winkelabhängige Photoemissionsmessungen durchgeführt, die in Abbildung 6.25 gezeigt sind.

Bevor diese Messungen diskutiert werden, soll aus der Photonenenergieabhängigkeit die elementspezifische Zustandsdichte (PDOS) von CrPt_3 gewonnen werden. Dazu werden die auf Eins normierten Intensitäten der *peaks 1,2,3* mit einer berechneten Photoionisationswahrscheinlichkeit (nach [40]) verglichen. Die berechnete Größe berücksichtigt keine Bandstruktureffekte und Resonanzen, die von der speziellen elektronischen Struktur der Legierung hervorgerufen werden. Für die Pt 5d-

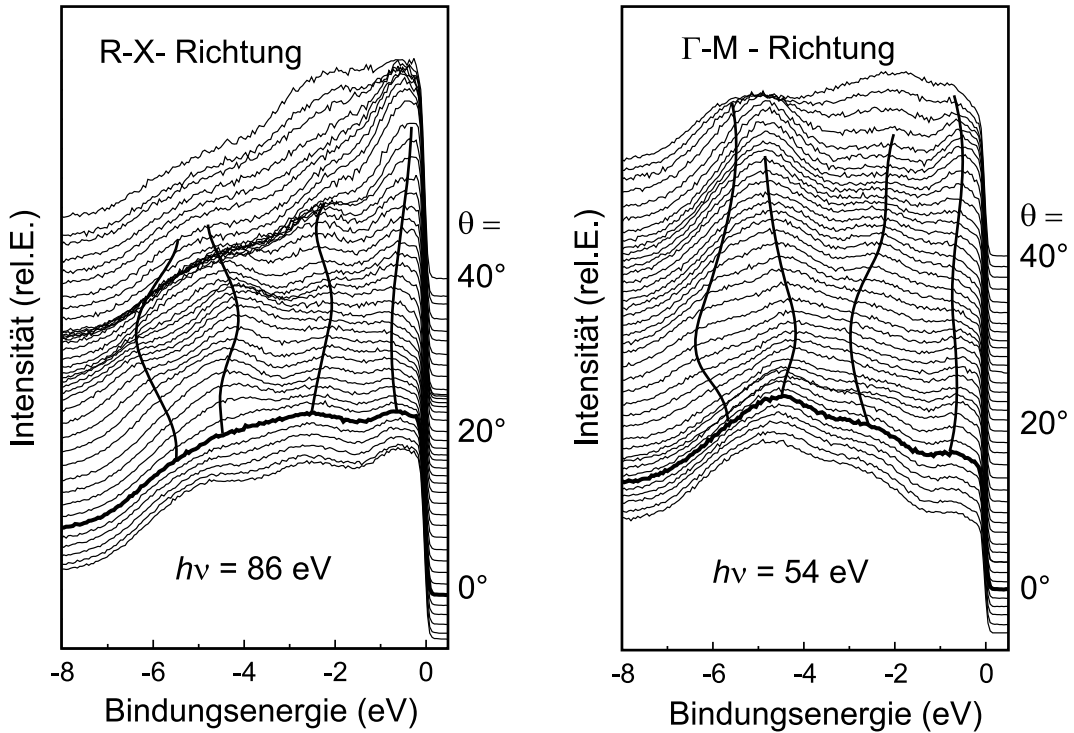


Fig. 6.25: Winkelaufgelöste Photoemissionsspektren in Abhängigkeit vom Emissionswinkel am R-Punkt ($\hbar\omega = 86$ eV) und Γ -Punkt ($\hbar\omega = 54$ eV). Die Ausführlinien deuten eine Dispersion der Bänder an.

Zustände wird ein Cooperminimum (d.h. ein Absinken der Ionisationswahrscheinlichkeit zu sehr kleinen Werten hin) für Photonenenergien um 150 eV erwartet. Um 120 eV durchlaufen die Cr 3d-Zustände ein Emissionsmaximum.

Damit lässt sich *peak 1* (d.h. den Zuständen am Fermi-niveau) eindeutig einem Cr-dominierten Zustand zuordnen, da dieser bei 140 eV sein Intensitätsmaximum erreicht. *Peak 2* und 3 sind demnach Pt dominierte Zustände. Emissionsmaxima lassen sich einer Cr 3p - Resonanz bei 40 eV und einer Pt 4f - Resonanz bei 65 eV zuordnen.

Zunächst werden die Spektren im Sinne von Zustandsdichten diskutiert. Damit können die Spektren bei $\hbar\omega = 40$ eV und $\hbar\omega = 140$ eV als partielle Zustandsdichteverteilung (PDOS) von Pt bzw. Cr interpretiert werden (vergleiche Abschnitt 3.2). Diese sind in Abbildung 6.27 den gerechneten partiellen spinintegrierten Zustandsdichten gegenübergestellt (Bandstrukturrechnungen [7]).

Die Übereinstimmung ist sehr gut. Insbesondere die Gewichtung der Zustände relativ zur Fermienergie und die größeren Strukturen der PDOS wird von beiden Zugängen übereinstimmend wiedergegeben. Die experimentelle Bandbreite der Zustände scheint kleiner zu sein als die theoretischen Werte. Dieser Effekt wird noch deutlicher beim Vergleich der Rechnungen mit den *band mappings* und kann möglicherweise auf einen Oberflächeneffekt zurückgeführt werden (siehe dort). Die Zustandsdichte an der Fermikante wird klar von Cr-Zuständen dominiert. Die Ergebnisse bestätigen frühere Messungen von Liddiard *et al.* an CrPt₃(110)-Flächen [152] und untermau-

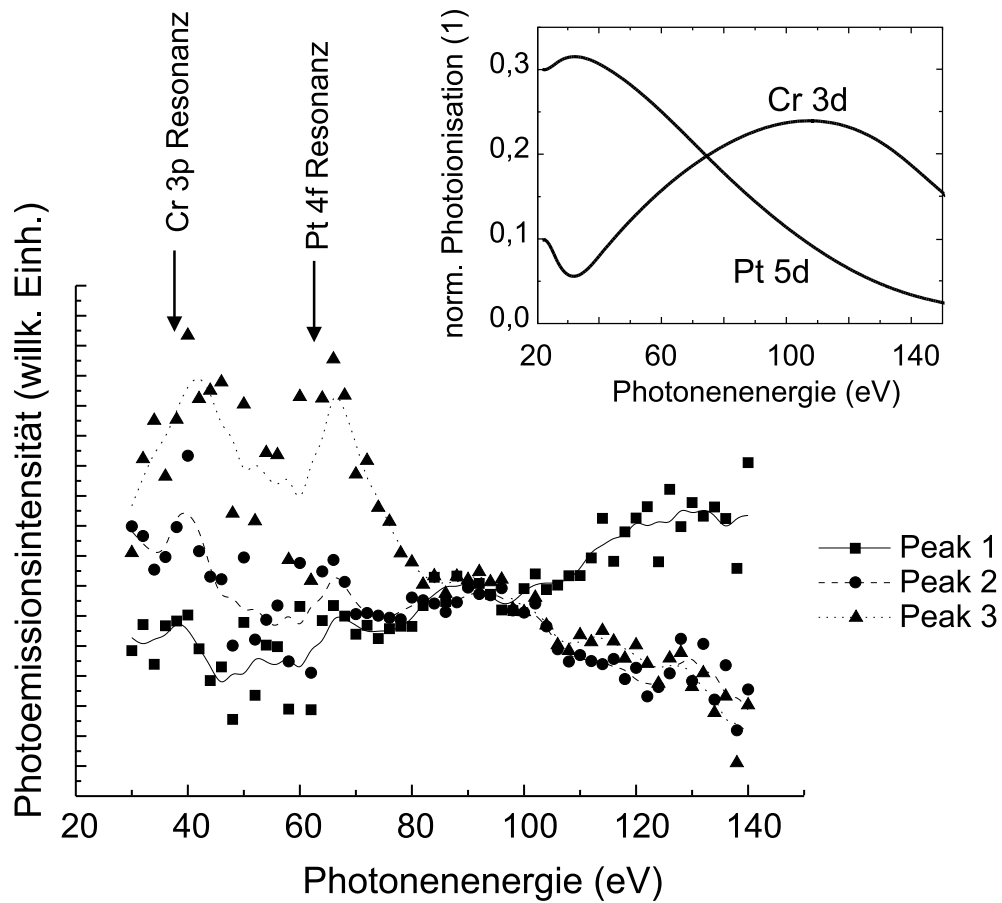


Fig. 6.26: Normierte Intensität der *peaks* 1,2,3 als Funktion der Photonenenergie zwischen $\hbar\omega = 30$ eV und 140 eV. Diese können mit der berechneten Photoionisationswahrscheinlichkeit (kleiner Graph, nach [40]) verglichen werden.

ern die aus der phänomenologischen Interpretation der konzentrationsabhängigen Photoemission geschlossene Elementverteilung.

Aus den photoenergieabhängigen EDCs (Abbildung 6.24) kann die Bandstruktur der Legierung durch zwei verschiedene Vorgehensweisen ermittelt werden: Die Darstellung der EDCs als Contourplot (mit der y-Achse Bindungsenergie und der x-Achse dem mittels Gleichung 3.13 umgerechneten k -Vektor) oder die Auftragung der Energieposition der Maxima über dem k -Vektor. In den Figuren 6.24 und 6.25 ist die Dispersion einiger Bänder durch Linien angedeutet. Die Methode ist jedoch problematisch, da die breiten Strukturen der EDCs nicht eindeutig in Bandstrukturübergänge aufgelöst werden können. Benutzt man Contourplots, so kann der Verlauf der Bänder durch das Verfolgen von Strukturen in der zweidimensionalen Darstellung ermittelt werden. Auch dieses Verfahren ist für die Γ -R-Richtung schwierig, da die stärksten Intensitätsschwankungen durch die energieabhängige Photoionisationswahrscheinlichkeit und nicht durch Bandstruktureffekte hervorgerufen werden.

Daher sollen hier nur die winkelabhängigen Messungen am Γ - bzw. R-Punkt diskutiert werden. Die normierten EDCs sind in Abbildung 6.28 als Contourplot aufgetra-

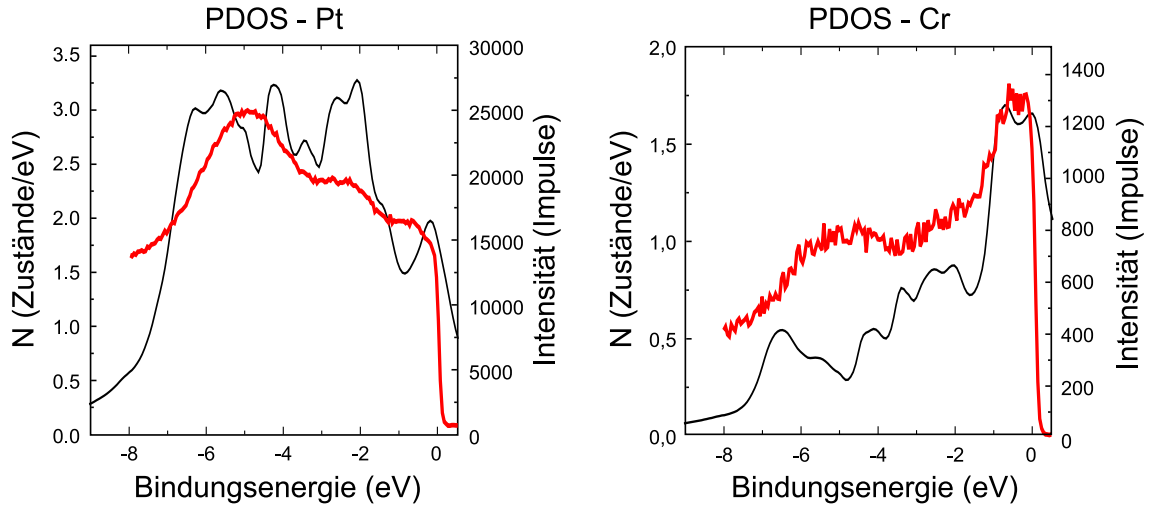


Fig. 6.27: Berechnete (schwarze Linie) und experimentelle (rote Linie, entspricht den EDCs bei 40 eV \simeq Pt bzw. 140 eV \simeq Cr) partielle spinintegrierte Zustandsdichte von CrPt₃.

gen. Durch die Normierung mitteln sich die meisten Intensitätsvariationen, die durch die winkelabhängige Austrittstiefe hervorgerufen werden, heraus. Zum Vergleich ist in Abbildung 6.28 zu jeder Richtung die entsprechende berechnete Bandstruktur [153] dargestellt. Aufgrund der Vielzahl an Wechselwirkungen sind alle Bänder aufgespalten und können daher nicht im einzelnen von der Photoemission aufgelöst werden. Eine Häufung von Bändern (die Spektralfunktion ist nicht bekannt) korrespondiert mit einer hohen Photoemissionsintensität (exemplarisch durch Pfeile in Abbildung 6.28 gekennzeichnet). Die Photoionisationswahrscheinlichkeit von s-Wellenfunktionen ist wesentlich kleiner als die der d-Wellenfunktionen und daher nicht sichtbar im UPS-Experiment. Der Verlauf der Bänder mit überwiegend d-Charakter wird jedoch recht gut von den experimentellen Spektren wiedergegeben. Insbesondere bleibt die Symmetrie der Bänder beim Durchlaufen der Extrempunkte erhalten. Dies belegt die Brauchbarkeit der Näherung, bei der Winkelabhängigkeit der Photoemission nur die Änderung des parallelen k-Vektors zu berücksichtigen und den senkrechten k-Vektor konstant zu halten.

Beim Vergleich der berechneten mit der experimentellen Bandstruktur fällt auf, dass die theoretische Bandbreite (die Dispersion) der Bänder größer ist als die experimentell ermittelte. Dies kann durch eine kleinere Koordinationszahl an der Oberfläche begründet werden (Gleichung (2.26) in Abschnitt 2.5). Vernachlässigt man diesen Punkt, so ist die Übereinstimmung gut. Insbesondere die Zustandsdichte am Fermi-niveau ist bestimmt durch die Anzahl an Bändern, die die Fermikante schneiden. Dies ist gut in der R-X-R-Richtung zu erkennen. Die Γ -M- Γ -Richtung zeigt die für die Hybridisierung und damit magnetische Kopplung wichtige Zustandsdichteverteilung an der Fermienergie: Geringe Zustandsdichte am Γ -Punkt, höhere am M-Punkt. Die Bänder zwischen dem Γ - und M-Punkt schneiden die Fermikante und bilden wahrscheinlich die Loch-artigen Cr-Zustände am Γ -Punkt. Dies ist in Abbildung 6.28

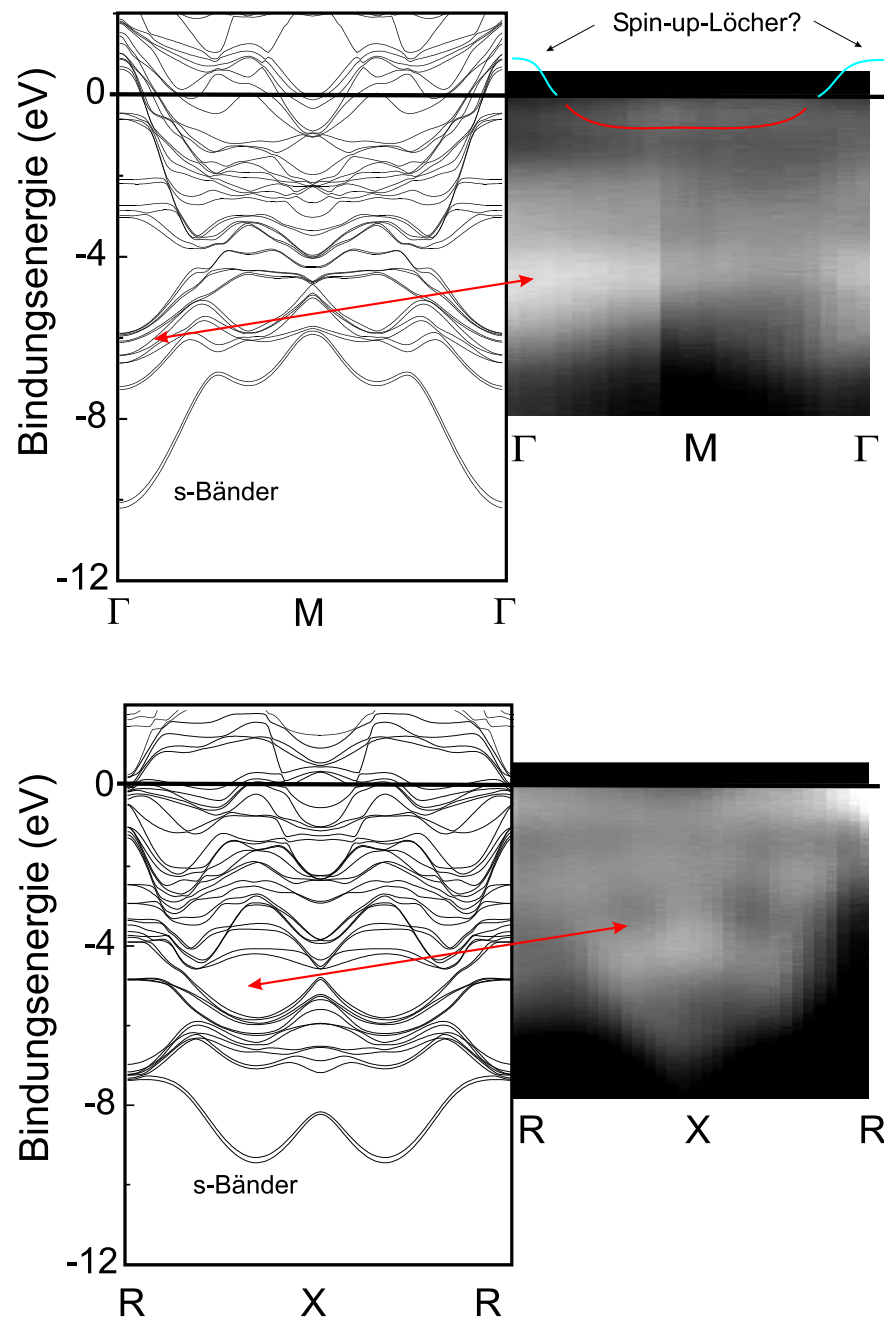


Fig. 6.28: Berechnete und experimentelle Bandstruktur entlang der Linien R-X-R bzw. Γ -M- Γ . Eine Häufung von Bändern korrespondiert mit einer hohen Photoemissionsintensität. Die Augenführungslinien deuten eine Dispersion der Bänder an.

angedeutet.

Die gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment unterstützt die theoretische Aussage aus Bandstrukturechnungen, dass die dritte Hundsche Regel in CrPt_3 verletzt wird. Aber auch deskriptiv können die *band mappings* die Hypothese untermauern. Wesentlich für die Entstehung einer parallelen Anordnung von Spin- und

Bahmoment ist die besondere Hybridisierung von Cr- und Pt-Zuständen. Die geringe Zustandsdichte am Γ -Punkt und die unterschiedliche Verteilung am R- und M-Punkt resultiert aus einer speziellen Hybridisierung. Zusammen mit der Konzentration der Cr-Zustände an der Fermikante entspricht dies dem Modell von Imada, das eine Verletzung der dritten Hundschen Regel anschaulich erklärt.

6.4.4 Abhängigkeit der elektronischen Struktur von der chemischen Ordnung in CrPt_3

Ein klassischer Zugang zur Untersuchung der magnetischen Kopplung in CrPt_3 ist der Vergleich zwischen chemischer Überstruktur und Magnetisierung.

In der geordneten CrPt_3 -Legierung existieren keine Cr-Cr nächste Nachbarn, der ferromagnetische Austausch wird über die Pt-Atome vermittelt. In der ungeordneten Legierung kann ein direkter antiferromagnetischer Austausch zwischen Cr-Atomen auftreten, da diese statistisch auf den fcc-Plätzen verteilt sind, siehe z.B. [149]. Daher verschwindet die resultierende Magnetisierung [119].

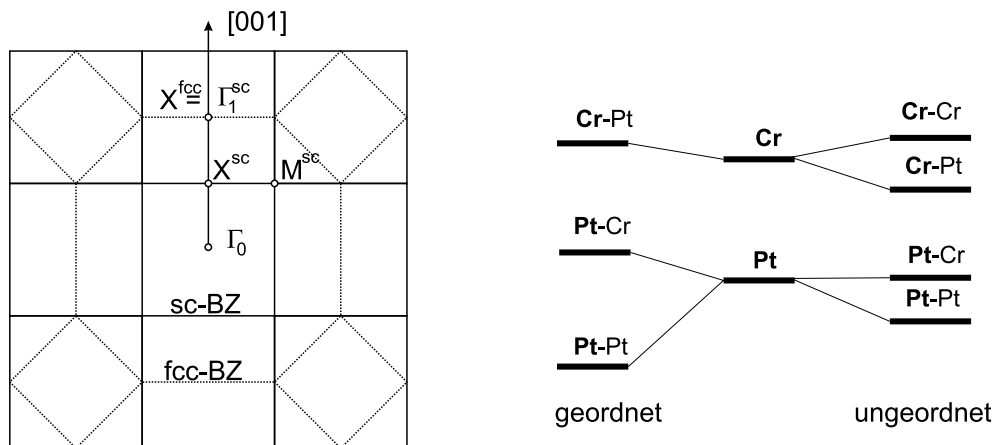


Fig. 6.29: Wirkung der chemischen Ordnung auf den reziproken Raum (langreichweitige Wechselwirkungen) und auf die atomare Umgebung (kurzreichweitige nächste Nachbar-Wechselwirkung). Dargestellt sind die entsprechenden Oberflächen-Brillouin-zonen für eine (001)-Oberfläche (links) und das atomare Kopplungsschema von Cr-Pt-Bindungen (rechts).

Die Modellierung der elektronischen Struktur des ungeordneten Systems durch Bandstrukturechnungen ist sehr schwierig. Eine gebräuchliche Methode ist die sogenannte CPA-Methode (*coherent potential approximation*). Diese Methode ersetzt die atomaren Potentiale durch eine Mischung der beteiligten Potentiale und simuliert dadurch die statistische Verteilung der Atome. Die ungeordnete $L1_2$ -Struktur reduziert sich daher auf eine fcc-Struktur mit Mischcharakteratomen [154]. Den wesentlichen Effekt des direkten Austausches zweier benachbarter (Cr-) Atome kann dieses Modell nicht beschreiben. Daher ist die CPA eher für Materialeigenschaften sinnvoll, die aufgrund von weitreichenden Wechselwirkungen entstehen [13]. Eine

andere Methode ist die Annahme einer komplexen Modellkristallstruktur aus vielen CrPt_3 -Elementarzellen, die zusammen einen chemischen Ordnungsparameter S von null ergeben. Diese Methode verändert jedoch zum einen die Kristallsymmetrie, zum anderen ist die benötigte Rechenleistung sehr groß [153]. Daher soll an dieser Stelle die theoretische Modellierung der elektronischen Struktur über eine vereinfachte *tight-binding*-Betrachtung erfolgen.

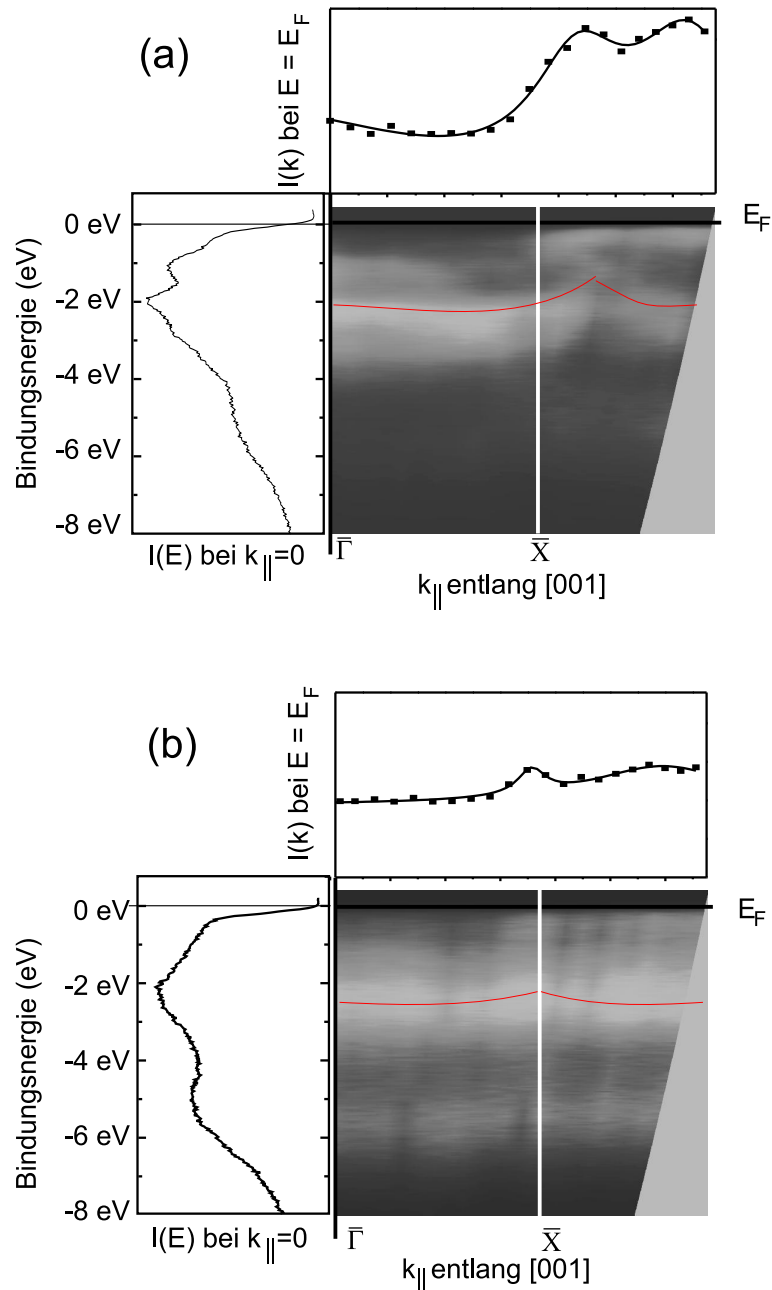


Fig. 6.30: *Band mapping* aus UPS-Messungen an ungeordneten (a) und geordneten (b) $\text{CrPt}_3(001)$ -Oberflächen, He I-Linie. Die *normal emission*-Messungen und die Intensität an der Fermikante sind als wichtigste Graphen hinzugefügt.

Das 'Nächste-Nachbarn-Modell' ist zusammen mit den Oberflächenbrillouinzone in Abbildung 6.29 dargestellt. Ein vollständig geordneter Kristall hat fcc Kristallsymmetrie, der vollständig ungeordnete Kristall hat sc Kristallsymmetrie. Dies entspricht bei einer (001)-Oberfläche einer Verdoppelung des Wellenvektors an der BZ-Grenze. Cr-Atome haben für $S = 1$ nur Pt nächste Nachbarn, Pt-Atome Cr und Pt nächste Nachbarn. Für $S = 0$ existieren ebenfalls Cr-Cr-Bindungen. Dies führt zu einer größeren Anzahl von nächsten Nachbar-Kopplungsmöglichkeiten.

In Abbildung 6.30 sind die experimentellen Bandstrukturen aus UPS-Messungen an ungeordneten und geordneten CrPt₃ (001)-Oberflächen dargestellt. Die Symmetrie der Bänder (hervorgehoben durch Augenführungslinien) ist für die ungeordnete Oberfläche verändert. Dies bestätigt die Abhängigkeit der Brillouinzone von der chemischen Überstruktur.

Das Spektrum der ungeordneten Oberfläche zeigt mehr und wesentlich schärfere Strukturen. Dies lässt sich zum einen durch die veränderte atomare Umgebung (z.B. Cr-Cr-Paare) erklären (vergleiche Abb. 6.29). Es existiert eine größere Anzahl an nächsten Nachbarwechselwirkungen in der ungeordneten Legierung als in der geordneten (z.B. Cr-Cr-Paare). Daraus resultieren verschiedene chemische und magnetische Wechselwirkungen, die u.a. zu unterschiedlichen Austauschenergien führen. Zum anderen ist das Überlappintegral von Cr-Cr-Bindungen kleiner als für Cr-Pt- bzw. Pt-Pt-Bindungen [18], die elektronischen Zustände der ungeordneten Oberfläche haben daher eine kleinere Bandbreite. Die Verbreiterung der Übergänge durch Lebensdauereffekte ist in Pt größer als in Cr d-Zuständen. Durch die Hybridisierung erfolgt eine Mischung des Charakters der Wellenfunktionen. Eine Änderung der Hybridisierung durch Unordnung hätte daher unterschiedliche *Peak*-Breiten zur Folge.

7. WACHSTUM VON SCHALTbaren SPIEGELN

Als schaltbare Spiegel bezeichnet man Metallfilme auf einem durchsichtigen Träger, die durch äußere Einflüsse vom elektrisch leitenden wie optisch reflektierenden metallischen Zustand in einen elektrisch isolierenden wie auch optisch durchsichtigen Zustand reversibel geschaltet werden können. Die Verknüpfung von elektrischer Leitung und optischen Eigenschaften macht deutlich, dass es sich bei diesem Schaltvorgang um eine Deaktivierung der freien Elektronen im Metall handelt. Eine vielversprechende, aber nicht die einzig mögliche Methode ist die (quasi-) reversible Reaktion von Wasserstoff mit sehr elektropositiven Metallen wie den Seltenen Erden, Yttrium, Magnesium etc. (schaltbare Metallhydridfilme). In dieser Arbeit wird sich auf die Untersuchung von Yttrium- und Europiumhydriden konzentriert.

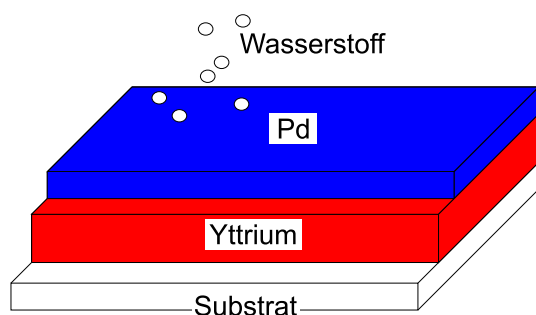


Fig. 7.1: Schematischer Aufbau eines schaltbaren Spiegels.

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten und charakterisierten Schichten dienen zur Untersuchung der Fragestellung nach Struktur und chemischer Bindung von Yttriumtrihydrid. So konnte mittels Ramanmessungen an diesen Schichten ein Beitrag zur Strukturaufklärung von YH_3 geleistet werden [156]. Infrarotmessungen zeigten einen Ladungstransfer von Elektronen vom Yttrium zum Wasserstoff [157]. Die Messungen belegen den starken ionogenen Bindungsanteil der Yttrium-Wasserstoff-Verbindung. Aus laufenden Experimenten der optischen Eigenschaften sollen fundamentale physikalische Eigenschaften wie die Größe und der Charakter der Bandlücke von YH_3 ermittelt werden. Diese Untersuchungen erfordern speziell optimierte Schichtsysteme, deren Herstellung und Charakterisierung in den folgenden Abschnitten beschrieben wird. Die für die Forschung angepassten schaltbaren Spiegel sind für eine alltägliche Anwendung weniger geeignet, die auftretenden Fragestellungen und Probleme sind jedoch für eine potentielle Anwendung von größtem Interesse. Insbesondere die Möglichkeiten der Molekularstrahlepitaxie erlauben ein wissenschaftliches Verständnis, welches über die durch in der Industrie oft üblichen *try and error*-Verfahren [159] gewonnenen Ergebnisse hinausgeht. Dies soll die

Diskussion des prinzipiellen Aufbaus eines schaltbaren Spiegels zeigen (vergleiche Abbildung 7.1).

Auf das isolierende durchsichtige Substrat wird das meistens sehr reaktive Metall aufgebracht. Die Substrate sind in der Regel Ionenkristalle (in unserem Fall CaF_2 oder BaF_2) oder heteropolare kovalente Verbindungen (z.B. Glas). Die Verwendung von halbleitenden Substraten (z.B. Si) oder Metallen (z.B. Nb) kann aus speziellen Gründen erwünscht sein, verbietet sich jedoch bei der Verwendung des Schichtsystems als im sichtbaren Spektralbereich optischen Schalter. Die beim Schaltvorgang auftretenden Verspannungen sind aufgrund der großen Volumenzunahme während der Wasserstoffaufnahme immens. Dies erfordert eine gute Adhäsion der Metallhydridschicht auf dem Substrat. Die Verspannungen können dann über Versetzungsnetzwerke im Film abgebaut werden, ohne dass sich der Film vom Substrat löst bzw. wesentlich in seiner kristallinen Struktur gestört wird. Das Aufbringen von reaktiven Metallen auf polaren Oberflächen führt zu komplexen Wechselwirkungen an der Grenzfläche. Die Wechselwirkung zwischen Substrat und Schicht bestimmt neben der Adhäsion des Films auch seine mikroskopische Struktur. Solche Fragestellungen werden im Abschnitt 7.2 behandelt. Eine möglichst genaue Bestimmung der Schichtmorphologie ist ebenfalls für die Beladungskinetik von großer Bedeutung. Der Schaltvorgang ist bei polykristallinen Schichten erheblich schneller als bei epitaktischen Schichten. Der Grund für die beschleunigte Reaktion liegt in der erhöhten Wasserstoffdiffusion entlang von in polykristallinen Schichten generell häufiger auftretenden Korngrenzen, da die Volumendiffusion von Wasserstoff erheblich langsamer ist [160]. Auch in epitaktischen Schichten tritt die Wasserstoffdiffusion bevorzugt entlang von Versetzungsstrukturen auf (vergleiche Abbildung 7.2).

Die Verwendung von reaktiven Metallen bringt besondere Probleme mit sich. Prinzipiell sollten Yttrium und die Seltenen Erden ohne weitere Bedeckung Wasserstoff absorbieren können, was im Ultrahochvakuum auch tatsächlich nachgewiesen wurde [187]. Kleinste Sauerstoffverunreinigungen führen jedoch zu einer Oxidation der Oberfläche, die damit katalytisch insensitiv wird und Wasserstoff nicht mehr adsorbieren kann (in der Chemie als Katalysatorvergiftung bekannt). Während Yttrium eine stabile Oxidhaut bildet, müssen Europiumfilme durch eine sehr dichte Schutzschicht gegen unlimitierte Oxidation geschützt werden. Die Oxidationskinetik und Struktur der Oxidfilme wird mittels Elektronenspektroskopie untersucht (Abschnitt 7.4). Um die Schichten unter normalen Bedingungen mit Wasserstoff beladen zu können, muss eine katalytisch wirksame Schicht aufgebracht werden, die gegen Umwelteinflüsse insbesondere gegen Sauerstoff, aber auch Wasser oder Laugen, stabil ist. Ein geeignetes Material ist Palladium [158]. Aber auch dieses Metall kann durch Legierungsbildung oder Clusterbildung auf der Yttriumoberfläche inaktiviert werden. Durch umfangreiche Struktur- und Photoemissionsuntersuchungen wird die elektronische und kristalline Struktur der Pd-Schicht ermittelt und für die Anwendung als katalytische Deckschicht für schaltbare Spiegel hin optimiert (Abschnitt 7.4).

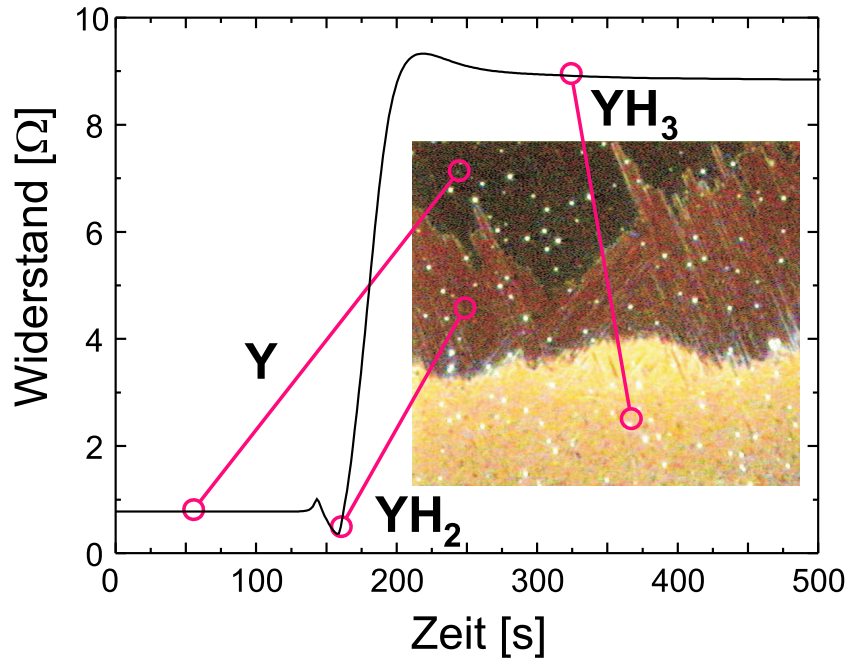


Fig. 7.2: Widerstandverlauf während der Beladung eines epitaktischen Yttriumfilmes auf $\text{CaF}_2(111)$ vom Metall zum Isolator. Die Veränderung der elektronischen Struktur wird optisch an einem Yttrium/Yttriumtrihydrid Übergang deutlich. Man achte auf die makroskopischen Versetzungen (sog. Manhattanstruktur), entlang denen der Wasserstoff diffundiert.

7.1 Metall-Isolatorübergang bei Seltenen Erdhydriden

Neben seiner Anwendung als schaltbarer Spiegel ist der Metall-Isolatorübergang auch als physikalischer Effekt für die Grundlagenforschung von großem Interesse. In diesem Abschnitt sollen die für das Verständnis dieser Arbeit relevanten Ergebnisse der aktuellen Forschung und die noch offenen Fragestellungen am Beispiel von Yttriumhydriden YH_x ($0 < x \leq 3$) dargestellt werden.

Yttrium ist ein dreiwertiges Metall mit $4d^1 5s^2$ Elektronenkonfiguration. Es sind vier verschiedene Phasen in Verbindung mit Wasserstoff bekannt [161]. Reines metallisches Yttrium kristallisiert als α -Phase in der hexagonal dichtesten Kugelpackung (hcp) mit den Gitterkonstanten $a = 3.648 \text{ \AA}$ und $c = 5.73 \text{ \AA}$ [79, 164]. Wasserstoff ist bei Raumtemperatur bis zu einer Konzentration von $x = 0.23$ im Yttrium löslich. Diese α^* -Phase hat dieselbe hcp-Struktur wie reines Yttrium; der Wasserstoff verteilt sich als Gittergas auf den Tetraederplätzen. Dabei gibt es Ordnungsphänomene des Wasserstoffuntergitters [161]. Es ist fast unmöglich, Yttrium ohne Wasserstoffverunreinigungen herzustellen. Nagengast *et al.* fanden in unter einem Hintergrund von ca. 10^{-9} mbar gewachsenen epitaktischen Yttriumfilmen einen Wasserstoffanteil von $x = 0.09$ [176]. Bis heute gibt es kein Photoemissionspektrum von reinen metallischen Yttriumoberflächen ohne Wasserstoffverunreinigungen [187].

Oberhalb von $x = 0.23$ bildet sich eine neue kubische β -Phase mit fcc-Struktur. Sie

ist isostrukturell zur CaF_2 -Struktur mit $a = 5.21 \text{ \AA}$ [79]. Das Koexistenzgebiet endet bei $x = 1.9$, die stöchiometrische Phase ist YH_2 . Ab $x = 2.1$ entsteht die γ -Phase in Koexistenz mit der β -Phase. Das Koexistenzgebiet endet bei $x = 2.75$ [161]. Die γ -Phase ist wieder hexagonal mit $a = 3.177 \text{ \AA}$ und $c = 6.62 \text{ \AA}$ [163].

Yttriumdihydrid ist metallisch mit einer höheren Leitfähigkeit als reines Yttrium (siehe die Absenkung des Widerstandswert in Abbildung 7.2). Der Gleichgewichtsdampfdruck von YH_2 liegt bei ca. 10^{-5} mbar, der von Yttriumtrihydrid bei ca. 100 mbar [76]. Da in der Umgebungsluft ein Wasserstoffpartialdruck von ca. 10^{-2} mbar vorliegt, ist das Dihydrid die Phase, in die das Trihydrid bei Lagerung an Luft zurückkehrt. Die stöchiometrische YH_3 -Phase ist halbleitend mit einer nicht genau definierten Bandlücke von ca. 2.8 eV [166]. Die drei Phasen sind in Abbildung 7.2 zusammen mit einer typischen Widerstandskurve während der Beladung eines epitaktischen Yttriumfilms dargestellt. Der Metall-Halbleiterübergang tritt jedoch nicht mit dem Ende des Koexistenzgebietes von β und γ -Phase auf ($x = 2.75$), sondern erst bei $x = 2.9$ [167]. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass der Übergang nicht oder nur wenig von der kristallinen Struktur abhängt.

Trotzdem wurde eine Strukturumwandlung als physikalische Ursache des Metall-Isolator-Überganges als ein vielversprechendes Erklärungsmodell gehandelt. Im sogenannten BSS-Modell (*broken symmetry structure* von Kelly und anderen [168]) wird angenommen, dass eine gebrochene Symmetrie ('Verdopplung der Brillouinzone') durch eine sehr kleine, periodische Verschiebung der Wasserstoffatome von ihren Plätzen zur Öffnung einer Bandlücke führen kann. Die Idee wurde durch LDA-Rechnungen untermauert, Neutronenbeugungsmessungen von Udovic und anderen [165] konnten die Existenz einer solchen Struktur jedoch nicht bestätigen. Nun kann eine Symmetrieverringung auch durch Gitterschwingungen verursacht werden, deren Einfluss in der Neutronenbeugung schwer sichtbar wäre [168]. Bei Beteiligung von Gitterschwingungen an der elektronischen Struktur sollte sich ein starker Effekt zeigen, wenn der Wasserstoff in YH_3 durch Deuterium ersetzt wird (Deuterium ist doppelt so schwer wie Wasserstoff). Van Gogh und andere [174] konnten jedoch zeigen, dass sich die Bandlücke von YH_3 nur minimal von derjenigen von YD_3 unterscheidet.

Mehrere Experimente ergaben Hinweise auf die Existenz von H^- in YH_3 (IR-Messungen [157], Elektromigrationsexperimente [169]), d.h. die Bindung Y-H hat einen starken ionogenen Anteil. Unter 'normalen' Bedingungen ist das H^- -Ion aufgrund der starken Coulomb-Abstoßung des zweiten Elektrons nicht stabil. Die theoretische Erklärung des negativ geladenen Wasserstoffions lässt sich auf zwei kontrovers diskutierte Ursachen zurückführen [76]: Eine starke Elektronenkorrelation zwischen den zwei Elektronen im H^- -Ion (Ng *et al.* [170]) oder zwischen den Yttriumelektronen und dem zusätzlichen Wasserstoffelektron (Eder *et al.* [171]). Eine dritte Gruppe führt den isolierenden Charakter von YH_3 auf Vielteilcheneffekte zurück, die in LDA-Bandstrukturrechnungen unterschätzt werden [172, 173]. Auch diese Gruppe bestätigt das ionogene Modell von YH_3 .

An dieser Stelle mag der Eindruck entstehen, dass nur die theoretische Beschreibung der Eigenschaften von YH_3 noch lückenhaft ist. Dem ist nicht so. Die experimentellen Daten zur Feinstruktur der Bandlücke sind nicht eindeutig (handelt es

sich um einen direkten oder indirekten Halbleiter?) [166]. Ähnlich verhält es sich mit den Transporteigenschaften. Sowohl optische Eigenschaften als auch Transporteigenschaften sind sehr empfindlich gegenüber der Morphologie des Yttriumfilms und seiner Pd-Deckschicht. Insbesondere die metallische Pd-Schicht verändert drastisch die Randbedingungen für optische und elektrische Messungen. Ein weiterer Punkt ist die chemische Reinheit der Schichten. Miniotas *et al.* [175] wiesen eine starke Abhängigkeit der Bandlücke von GdH_3 von Sauerstoffverunreinigungen nach. Sauerstoffverunreinigungen wurden sowohl in Yttrium als auch in Europiumfilmen gemessen. Die Untersuchung und Minimierung dieser Faktoren ist eine der Hauptaufgaben der Schichtherstellung. Dazu soll das vorliegende Kapitel einen Beitrag leisten.

7.2 Wachstum von Seltenen Erden auf Isolatoren

Ein geeignetes Substrat ist die Grundvoraussetzung für eine erfolgreiche Molekularstrahlepitaxie. Idealerweise sollte das Substrat eine Gitterstruktur, eine *in-plane*-Gitterkonstante und einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzen, die denen der aufzuwachsenden Schicht entsprechen. Zudem muss es eine hohe kristalline Perfektion aufweisen, bei Wachstumstemperatur stabil sein und darf nicht mit der aufwachsenden Schicht reagieren. Bei der Auswahl der für die Epitaxie von Yttrium verwendeten Substrattypen muss noch ein weiteres Auswahlkriterium berücksichtigt werden: Optische Untersuchung an schaltbaren Spiegeln lassen sich wesentlich leichter durchführen und interpretieren, wenn diese mit Hilfe von Transmissionsmessungen durchgeführt werden. Dies erfordert jedoch ein Substrat, welches über einen möglichst großen Wellenlängenbereich transparent ist. Tabelle 7.1 gibt einen Überblick über die verwendeten Substrate und ihren Transmissionsbereich.

Material	Orientierung	Transmission	Bemerkungen
Quartz	amorph	0.18 ... 3.6 μm	keine Epitaxie
Si	(111)	1.2 ... 18 μm	keine Epitaxie
Al_2O_3	(0001)	0.2 ... 6 μm	O-Eintrag, daher keine Epitaxie
Wolfram	(110)	—	perfekte Kristallinität
CaF_2	(111)	0.13 ... 12 μm	F-Eintrag, gute Kristallinität
BaF_2	(111)	0.15 ... 15 μm	F- Eintrag

Tab. 7.1: Transmissionsbereich verschiedener Materialien für die Verwendung als Substrate für schaltbare Spiegel. Referenz Transmissionsbereich [192].

Der größte Transmissionsbereich wird bei isolierenden Materialien gefunden. Es ist jedoch bekannt, dass die Epitaxie von reaktiven Metallen auf Halbleiter- und Isolatorkristallen schwierig ist [23]. Die Epitaxie auf Silizium ist aufgrund der Bildung von Siliziden bei den für die Epitaxie nötigen hohen Wachstumstemperaturen nicht möglich. Daher wurden für Infrarottransmissionsmessungen bei Raumtemperatur aufgewachsene und deshalb polykristalline Yttriumfilme auf Si hergestellt [157]. Die niedrige Substrattemperatur unterbindet eine Grenzflächenreaktion, hat aber auch

eine für die Epitaxie nicht ausreichende Diffusion zur Folge. Die Affinität von Yttrium zu Sauerstoff führt zu einer Oxidation der Yttrium-Schicht, wenn diese bei hohen Temperaturen auf Saphir (Al_2O_3) aufgewachsen wird [77]. Die Gruppe um H. Zabel verwendet daher einen epitaktischen Metallbuffer (Nb) auf dem Saphir, auf dem Yttrium epitaktisch mit hoher Kristallqualität gewachsen werden kann [163]. In der Tat wird die höchste Perfektion bei Verwendung von Metallsubstraten (z.B. Wolfram [188]) erreicht. In beiden Fällen sind Transmissionsmessungen jedoch nicht möglich.

Unter dem Gesichtspunkt eines großen Transmissionsbereich sind die Fluoride BaF_2 (111) und CaF_2 (111) die vielversprechendsten Substratmaterialien. Ähnliche Grenzflächeneffekte wie beim Wachstum von Y auf Al_2O_3 sind zu erwarten, da auch Fluor eine hohe Affinität zu Yttrium besitzt. Die Untersuchung des Einflusses einer Grenzflächeninterdiffusion auf die Perfektion des Filmes ist eine der Fragestellungen, die im nächsten Abschnitt diskutiert wird.

Um die Tauglichkeit als Substratoberfläche für epitaktisches Wachstum abzuschätzen, vergleicht man die Gitterfehlanpassung und Oberflächenenergien von Substrat und Schicht (Tabelle 7.2). Die Gitterfehlanpassung sowohl von BaF_2 und CaF_2 (111)

Metall	Gitterfehlanpassung	Oberflächenenergie
Y	0	1100 mJ/m ²
CaF_2	-6 %	480 mJ/m ²
BaF_2	20 %	280 mJ/m ²

Tab. 7.2: Gitterfehlanpassung bei Wachstumstemperatur und (0001)- Orientierung und Oberflächenenergie von Yttrium und den benutzten Substraten [65].

ist sehr groß. Ein pseudomorphes Wachstum ist damit unwahrscheinlich. Auch die niedrige Oberflächenenergie der Substratoberflächen wird sich ungünstig auf das Wachstum auswirken. Bei Vernachlässigung der Grenzflächenenergie sollte sich im thermodynamischen Gleichgewicht ein starkes Inselwachstum von Y auf CaF_2 bzw. BaF_2 ergeben (Gleichung (4.2)).

7.2.1 Wachstum von Yttrium auf BaF_2 (111)

Optimale Wachstumsparameter für das Wachstum von Yttrium auf BaF_2 (111) sind in [178] zu finden. Die Autoren führten RHEED-Messungen während des Wachstums von Y auf BaF_2 (111) durch. Sie beobachteten während der Initialphase RHEED-*streaks*. Die RHEED-Beugungsmuster zeigten trigonale Symmetrie. Die Beobachtungen sind charakteristisch für ein glattes epitaktisches Wachstum mit der Orientierung $\text{Y}[11\bar{2}0]$, $(0001) \parallel \text{BaF}_2[110]$, (111). Aus dem Abstand der Reflexe wurde eine *in-plane* Gitterkonstante ermittelt, die der Volumengitterkonstante von Yttrium entspricht. A. Jacob schlug deshalb eine 5:6 Anordnung der Y-Atome auf dem Substrat vor, mit dem die große Gitterfehlanpassung von 20 % auf fast Null reduziert wird [178]. Es wurde eine zunehmende Aufrauung der Oberfläche mit steigender Schichtdicke fest-

gestellt. Ein solches Verhalten kann als Stranski-Krastanov-Wachstum interpretiert werden.

Die thermodynamische Bedingung (4.2) ist für Stranski-Krastanov-Wachstum nur erfüllt, wenn eine starke (negative) Wechselwirkung zwischen Substrat und Schicht auftritt. Die relative Gewichtung der Grenzflächenenergie sinkt mit steigender Schichtdicke, so dass für große Schichtdicken die Tendenz zum Inselwachstum überwiegt.

In der Tat wurde eine starke Abhängigkeit des Wachstumsprozesses von der Oberflächenpräparation des Substrates beobachtet. Ein Anlassen einer BaF_2 (111) - Oberfläche führt zu einer Verarmung an Fluor. Das Wachstum auf diesen Oberflächen startet sofort in der Volmer-Weber-Mode. Dies ist ein wesentlicher Hinweis darauf, dass eine große Grenzflächenenergie zwischen Film und Substrat die Ursache der Stranski-Krastanov-Mode ist.

7.2.2 Wachstum von Yttrium auf $\text{CaF}_2(111)$

Yttriumfilme auf CaF_2 (111) wurden nach der Methode von Nagengast *et al.* [176] präpariert. Hier sollen kurz die Ergebnisse dieser Forschungsgruppe dargestellt werden. Aus Röntgenuntersuchungen in $\theta - 2\theta$ -Geometrie konnte die gute Kristallinität und die (0001) *out-of-plane*-Orientierung der Filme ermittelt werden. Die Autoren stellten eine Verschiebung der *out-of-plane*-Gitterkonstanten von $c = 5.82 \text{ \AA}$ für Filme mit einer Schichtdicke von 24 nm zu einer *out-of-plane*-Konstanten von $c = 5.73 \text{ \AA}$ (Volumen: $c = 5.75 \text{ \AA}$) für Filme mit einer Schichtdicke von 310 nm fest. Dies deutet auf einen Relaxationsprozess von Verspannungen hin. Genauere Werte wurden nicht veröffentlicht, auch aus den Halbwertsbreiten der Röntgenreflexe konnten keine Aussagen von Versetzungsdichten o. ä. entnommen werden. Direkte Hinweise auf einen plastischen Verspannungsabbau wurden jedoch durch die Abbildung der Oberflächentopographie mittels AFM-Untersuchungen (*atomic force microscopy*) gewonnen. Da sie ein Schlüsselexperiment zum Verständnis des Versetzungsnetzwerks von epitaktischen Yttriumfilmen darstellen, wurden AFM-Aufnahmen an eigenen Yttriumfilmen durchgeführt.

Die Abbildung 7.3 zeigt eine AFM-Aufnahme einer 200 nm dicken Y-Schicht auf CaF_2 . Deutlich sind 'Wälle' (in der englischsprachigen Literatur als *ridges* bezeichnet) auf der Oberfläche zu erkennen. Diese werden aus der Oberfläche heraus gedrückt. Die Topographie wird deutlich, wenn die Höhe entlang einer Linie (siehe Abbildung 7.3) abgefahren wird. Die Regelmäßigkeit und Orientierung der *ridges* belegt zum einen die gute *in-plane* Orientierung der epitaktischen Schicht, zum anderen ist sie ein Hinweis darauf, dass es sich dabei um Versetzungsstrukturen aus plastischen Relaxationsprozessen während des Wachstums handelt.

Bei der Untersuchung dieser Prozesse nimmt RHEED eine Sonderstellung ein, da diese Beugungsmethode nicht nur die Untersuchung der 'fertigen' Oberfläche erlaubt, sondern Informationen über die Dynamik einer wachsenden Oberfläche in Atomlagenauflösung ermöglicht. Wie in Abbildung 7.4 dargestellt, zeigt RHEED nach etwa 2-3 Ml scharfe *streaks*, Kikuchi-Linien und Lauekreise, was das Charakteristikum für ein sehr glattes Wachstum (Rauigkeit im Monolagenbereich) ist. Zeitaufgelöste

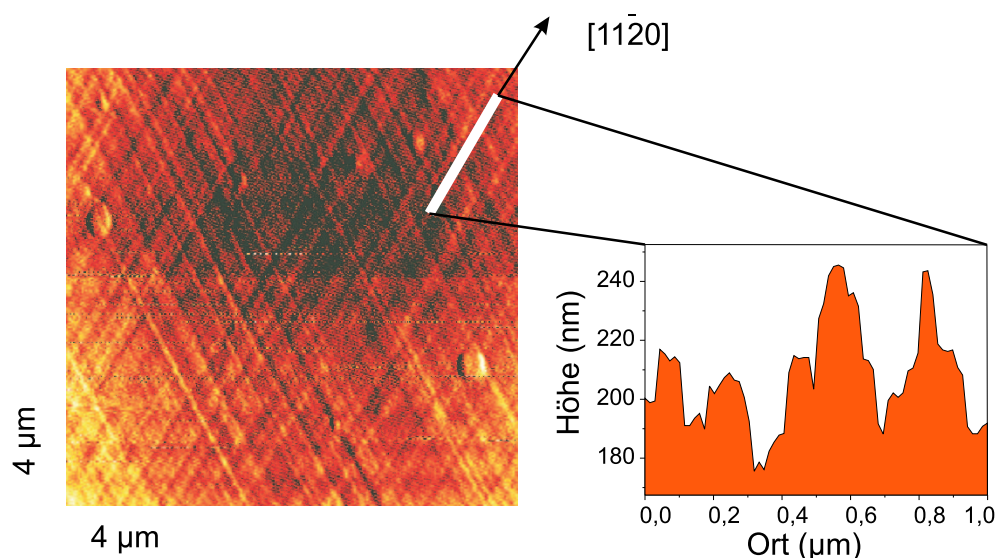


Fig. 7.3: 'Ridges' auf der Oberfläche von Y auf CaF_2 (111), links die AFM-Aufnahme, rechts die Topographie entlang der indizierten Linie.

RHEED-Messungen zeigten keine RHEED-Oszillationen. RHEED-Oszillationen gelten als konkreter Beweis für eine Frank-van-der-Merwe Wachstumsmode (Abschnitt 3.1). Möglicherweise ist die Stufendichte des CaF_2 s zu hoch, so dass sich stattdessen ein *step-flow*-Wachstum ausbildet (dieses Wachstum zeigt keine RHEED-Oszillationen). Das initiale RHEED-Muster nach ca. 1 Ml zeigt kein ausgeprägtes Durchstrahlungsbild (Abbildung 7.4). Das Wachstum ist nicht pseudomorph. Zum Beweis sind die Schwärzungskurven parallel zur Schattenkante in 7.4 abgebildet. Der Unterschied der *in-plane* Gitterkonstante zwischen Yttrium und CaF_2 beträgt -8.5%, damit ist das Yttrium in der Schicht um etwa 2.5 % kleiner als sein Volumenwert (Gitterfehlانpassung -6%, siehe Tabelle 7.2). Nagengast *et al.* [176] fanden ebenfalls eine *out-of-plane*-Verspannung von 1.22 %. Rechnet man diesen mit einem Poisson-Verhältnis von $\mu = 0.243$ und der entsprechenden thermischen Ausdehnung von Film und Substrat in den *in-plane* Wert um, so ergibt sich eine *in-plane* Verzerrung von ca. 1%, in guter Übereinstimmung mit unseren RHEED-Messungen (bei 200 Å). Abweichend ist die Interpretation des Effektes: Nagengast *et al.* führen ihn auf die thermischen Unterschiede zwischen Substrat und Schicht zurück, was nach dem Abkühlen der Schicht auf Raumtemperatur zu ihrer Verzerrung führt. In dieser Arbeit konnte direkt gezeigt werden, dass die Verzerrung in der Initialphase des Wachstums auftritt. In der Startphase kann eine schwache (2×2) Rekonstruktion beobachtet werden. Dies deutet auf eine strukturelle Veränderung hin, z.B. durch eine Fluoreinlagerung. In nachfolgenden Abschnitten wird durch Augerelektronenemissionsmessungen belegt, dass die ersten Monolagen Yttrium mit der Grenzfläche bzw. dem Fluor aus dem CaF_2 reagieren, was zu einer Veränderung der intrinsischen Gitterkonstanten führt (Interdiffusion).

Die Spannungsenergie wächst proportional zur Dicke der epitaktischen Schicht und ist proportional zum Quadrat der Verzerrung parallel zur Grenzfläche [59]. Nach dem

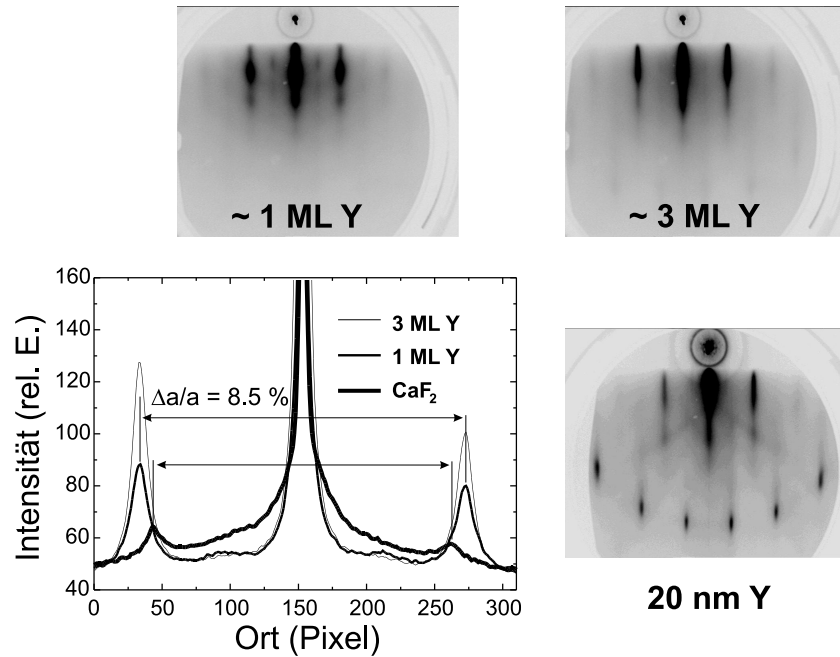


Fig. 7.4: RHEED-Beugungsmuster von Y auf CaF_2 (111) während des Wachstums (Streurichtung $[10\bar{1}0]$). Zusätzlich ist die Schwärzungskurve parallel zur Schattenkante des RHEED-Musters des Substrates bzw. der Initialphase von Yttrium dargestellt.

Gleichgewichtsmodell von Matthews und Blakeslee [177] ist es für die epitaktische Schicht oberhalb einer kritischen Schichtdicke h_c vorteilhaft, Anpassungsversetzungen in die epitaktische Schicht einzubauen und die Spannungsenergie herabzusetzen. Um die Bedingungen zu berechnen, unter denen ein Einbau und die damit verbundene plastische Relaxation des Gitters energetisch favorisiert wird, muss die Spannungsenergie der Versetzungen bekannt sein. Die Energie ist nur in wenigen Fällen genau bekannt. Aber auch bei gut bekannten Systemen (z.B. Si-Ge [23]) sind starke Abweichungen vom Matthews-Blakeslee Modell feststellbar. Die Abweichungen sind erklärbar, wenn man berücksichtigt, dass es sich bei diesem Modell um ein Gleichgewichtsmodell handelt. Das bedeutet, dass die Rechnung die minimale Dicke angibt, oberhalb der eine Anpassungsversetzung mehr Verspannungsenergie abbaut, als für die Erzeugung der Versetzung notwendig ist. Dabei wurde nicht berücksichtigt, dass sich die Versetzungen bewegen müssen (z.B. klettern oder gleiten), um die Verspannungen effektiv abzubauen. Diese Bewegungen sind thermisch aktivierte Prozesse, die eine bestimmte Aktivierungsenergie benötigen [23, 59, 214]. Daher sind Relaxationsprozesse thermisch und damit kinetisch determiniert.

Die Relaxationsprozesse können durch die Wahl der Wachstumsparameter beeinflusst und mittels RHEED verfolgt werden. Abbildung 7.5 zeigt die Schwärzungskurven parallel zur Schattenkante mit der Streurichtung parallel zu $[10\bar{1}0]$ und $[11\bar{2}0]$ während des Wachstums von 1.0 Å/s Yttrium auf CaF_2 (111). Die Wachstumstemperatur beträgt 600°C , der Hintergrunddruck $5 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$. Über ca. 200 Å hin ist

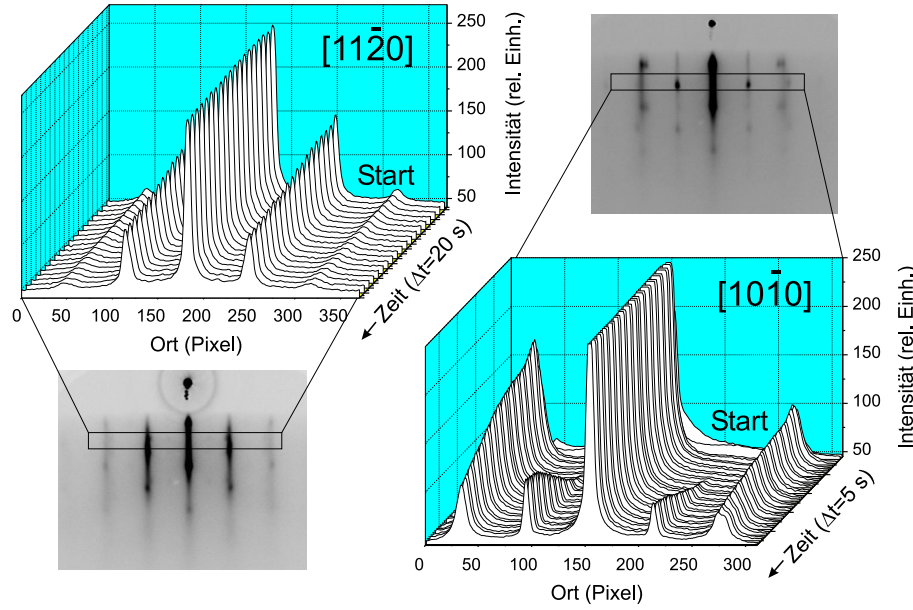


Fig. 7.5: RHEED während des Wachstums von Y auf CaF_2 (111). Mit Hilfe der zeitaufgelösten Messungen kann die Entstehung der zusätzlichen Reflexe (in $[10\bar{1}0]$ Richtung) verfolgt werden.

in beiden Richtungen nur eine leichte Abnahme der Intensität der (10) bzw. (01)-Reflexe zu erkennen. Ab ca. 100 Å formt sich eine Struktur in den Intensitätskurven der $[10\bar{1}0]$ -Richtung heraus, die im RHEED-Beugungsmuster punktförmig ist, das heißt, von einer Transmissionsbeugung her rührt. Energetisch bevorzugte Gleitebene ist die $(1\bar{1}02)$ -Ebene für die Bildung von $\{0001\}$ Zwillingen [176, 180, 181]. Dies passt mit der Symmetrie der RHEED-Reflexe überein, wenn der Elektronenstrahl in Richtung $[10\bar{1}0]$ durch einen $[11\bar{2}0]$ orientierten *ridge* hindurchtritt, d.h. ein Transmissionsmuster auftritt (deshalb sind die Veränderungen im RHEED in $[11\bar{2}0]$ -Richtung wesentlich kleiner). Aus dem Abstand der RHEED-Reflexe lässt sich die *in-plane* Gitterkonstante *in-situ* verfolgen (siehe Abb. 7.6). Eine wesentliche Veränderung der Gitterkonstante tritt in der Initialphase des Wachstums auf. Mit dem Verschwinden der RHEED-Überstruktur verringert sich die Gitterkonstante etwas bevor sie relativ stark ansteigt. Dieser Anstieg wird dem mit der Schichtdicke abnehmenden Fluor-Anteil zugeordnet, was zu einer Entstehung einer großen Verspannung führen sollte. Diese wird durch Versetzungen abgebaut: Mit dem erneuten Auftreten der Überstruktur (jetzt als Transmissionsreflex) relaxiert die Gitterkonstante langsam in Richtung Volumenwert (3.665 Å). Damit ist ein Zusammenhang zwischen der Relaxation der Verzerrung und der Bildung von *ridges* gezeigt. Mit Hilfe von RHEED kann also das Auftreten der *ridges* durch einen Relaxationsprozess erklärt und dessen kritische Schichtdicke h_c über das Auftreten des Transmissionsreflexes exakt bestimmt werden.

Die Gitterkonstante der *ridges* ist etwas größer als die der glatten Flächen (Doppelreflexe). Die genaue kristalline Orientierung der *ridges* ist kompliziert und in Abbildung 7.7 skizziert. Kooji *et al.* [181] untersuchten die *ridges* mittels Transmis-

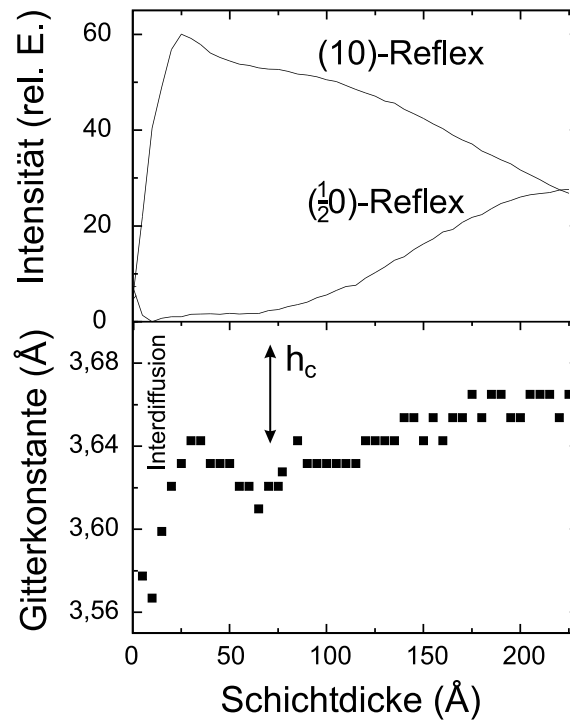


Fig. 7.6: Oben: Intensität des (10) und $(\frac{1}{2}0)$ Reflexes Y on CaF_2 (111) während des Wachstums, Richtung $[10\bar{1}0]$. Unten: Resultierende *in-plane* Gitterkonstante. Die starke Anfangsveränderung der Gitterkonstante wird auf die Interdiffusion von Yttrium und CaF_2 zurückgeführt.

sionselektronenmikroskopie und konnten so das von Nagengast *et al.* [176] vorgeschlagene Modell verifizieren. Nach diesem Modell entstehen die *ridges* durch eine Zwillingsbildung von (0001) orientierten Domänen. Die Scherung verläuft entlang der Gleitebene $(1\bar{1}02)$. Die fast parallel zur Oberfläche verlaufende Ebene ist die $(1\bar{1}00)$ -Ebene, sie hat einen Winkel von 5.6° zur Oberfläche (siehe Abb. 7.7). Dies

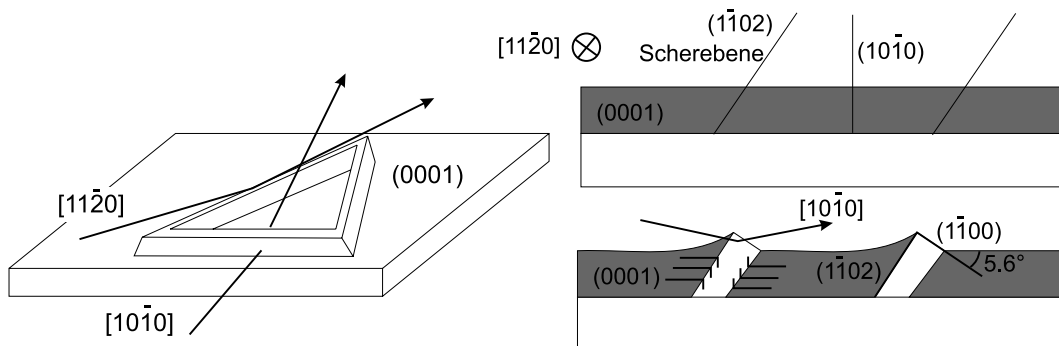


Fig. 7.7: Entstehung der *ridges*: Zwillingsbildung über die Gleitebene $(1\bar{1}02)$ von Y (0001) auf CaF_2 (111). Links die Draufsicht, rechts oben die Seitenansicht vor der Scherung, rechts unten nach der Scherung. Nach [181].

ist die Begründung für die asymmetrische Form der *ridges*, die auch mittels AFM-Messungen beobachtet wurden [202].

Falls der Relaxationsprozess kinetisch determiniert ist, sollte sich eine Abhängigkeit von h_c von der Wachstumsrate ergeben. Das Verhalten ist exemplarisch in Abbildung 7.8 dargestellt. Bei einer Wachstumsrate von $R = 1 \text{ Å/s}$ und einem Hintergrunddruck von $5 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ ergibt sich eine kritische Schichtdicke von ca. 10 nm, bei $R = 2 \text{ Å/s}$ unter den gleichen Bedingungen ein $h_c = 100 \text{ nm}$.

Ein weiterer Hinweis auf thermodynamisch determinierte Relaxationsprozesse ist die Abhängigkeit der kritischen Schichtdicke vom Hintergrunddruck. Kritische Schichtdicken von über 100 nm wurden nur bei sehr niedrigen Hintergrunddrücken von kleiner $5 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ erreicht. Das Residualgas besteht hauptsächlich aus Wasserstoff, welches zumindest während des Wachstums aus dem Verdampfungsmaterial Yttrium selbst stammt. Höhere Hintergrunddrücke (s.o.) führen zu einer drastischen

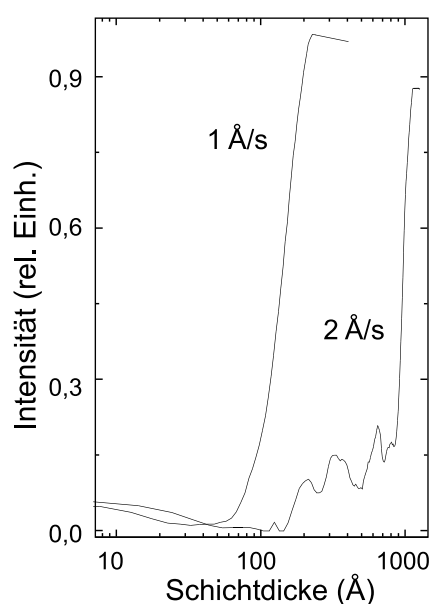


Fig. 7.8: Abhängigkeit des Relaxationsprozesses von der Wachstumsrate. Aufgetragen ist die RHEED-Intensität des *ridge* über der Schichtdicke. Der rapide Anstieg der Intensität markiert das Einsetzen des Relaxationsprozesses ($\simeq h_c$).

Reduktion von h_c . Wahrscheinlich fungiert der Wasserstoff als *surfactant*, welcher aber nicht nur die Diffusionsbarriere der Atome auf der Oberfläche, sondern auch die Aktivierungsenergie der Versetzungen und damit h_c herabsetzt. Ähnliche Effekte wurden z.B. beim Wachstum von $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ auf GaAs (001) beobachtet [214].

7.2.3 Metallische Filme auf Ionenkristallen: Das Elektronegativitätskonzept

Im vorherigen Abschnitt wurde der Abbau von Verspannung diskutiert, wohingegen die Herkunft der initialen Gitterkonstantenänderung noch ungeklärt ist. Auch die nicht mit dem Wachstumsmodell von Bauer [62] konforme Wachstumsmode deutet auf eine starke Wechselwirkung zwischen Substrat und Film hin. Wachstumsstudien von 3d-Metallen mit verschiedener Reaktivität auf oxidischen Substraten konnten

einen direkten Zusammenhang zwischen Reaktivität und Wachstumsmoden feststellen [66], welcher hier auf das System Yttrium auf Fluoriden übertragen wird.

Die Bildung einer heterogenen Grenzfläche kann man sich vereinfacht vorstellen als die Bildung eines heteropolaren Moleküls [183]. Diatomare, heteropolare Moleküle entwickeln ein Dipolmoment aufgrund eines partiellen Ladungstransfers. Überträgt man diese Vorstellung, so sollte eine metallische Schicht auf einem Ionenkristall ebenfalls ein Oberflächendipolmoment induzieren.

Die Berechnung des Ladungstransfers in Molekülen ist im Detail sehr komplex. Pauling [184] führte zur Vereinfachung das Elektronegativitätskonzept zur Berechnung der Ladungsverschiebung in einer heteropolaren Verbindung ein. Er ordnete jedem Element A, B oder Molekül eine Elektronegativität X_i zu, aus deren Differenz bei einer Bindung der Ladungstransfer Δq berechnet werden kann [185]:

$$\Delta q = 0.16|X_A - X_B| + 0.035|X_A - X_B|^2 \quad (7.1)$$

In einem einfachen Punktladungsmodell sind die Atome mit $+\Delta q e_0$ und $-\Delta q e_0$ geladen. Heteroepitaktische Grenzflächen mit $|X_A - X_B| \neq 0$ sollten daher ein Dipolmoment entwickeln. Für Schichten aus einem Element können die jeweiligen atomaren Elektronegativitäten benutzt werden. Bei Verbindungsoberflächen wird das geometrische Mittel der Bestandteile genommen [184]:

$$X_{AB_2} = \sqrt[3]{X_A X_B X_B} \quad (7.2)$$

Mit Gleichung (7.1) ergibt sich ein Ladungstransfer von $0.26 e_0$ für Y ($X_Y = 1.20$) auf CaF_2 ($X_{\text{CaF}_2} = 2.51$) und $0.25 e_0$ für Y auf BaF_2 ($X_{\text{BaF}_2} = 2.42$). Das Yttrium an der Grenzfläche besitzt also einen anderen Oxidationszustand als im Volumenmetall. Das Auftreten des entsprechenden Dipolmoments ist in Abbildung 7.9 skizziert. Das große Dipolmoment ist energetisch unvorteilhaft. Eine Verminderung des Dipolmoments kann durch den Transport von F^- in die Yttriumschicht, d.h. eine Durchmischung der Grenzfläche, erfolgen.

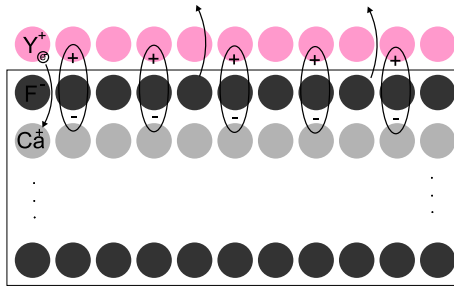


Fig. 7.9: Ladungstransfer für eine Monolage Y auf CaF_2 (111).

Eine weitere Option des Elektronegativitätskonzept ist die Berechnung der Bildungsenergie der Grenzfläche, womit die in Tabelle 7.2 fehlende Grenzflächenenergie zwischen Substrat und Schicht abgeschätzt werden kann. Nach Pauling ergibt sich für die Bindungsenthalpie, die aus der Ladungsverschiebung resultiert [184]:

$$\Delta E_{AB}[\text{eV}] = 1[\text{eV}] \cdot (X_A - X_B)^2$$

Die Abschätzung ergibt eine Grenzflächenenergie von ca. -430 mJ/m^2 für CaF_2 . Dann wird aus (4.2):

$$\gamma_{EV} + \gamma_{SE} \simeq 670 \text{ mJ/m}^2 \geq \gamma_{SV} \simeq 480 \text{ mJ/m}^2$$

Jetzt ist die Äquivalenz zwischen den konkurrierenden Energien fast erreicht, und die wesentliche Bedingung für ein glattes Wachstum erfüllt.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass das Elektronengativitätskonzept seit seiner Einführung sehr kontrovers diskutiert wird, insbesondere die Berechnung von Verbindungen mit Hilfe eines geometrischen Mittels. Es zeigt sich jedoch u.a. hier bei der Anwendung der Abschätzung der Grenzflächenenergie, dass das Konzept bei der Diskussion von komplexen Systemen, in dem längst nicht alle Parameter bekannt sind, sehr erfolgreich benutzt werden kann.

Eine Überprüfung des Modells kann mit Hilfe der Elektronenspektroskopie durchgeführt werden. Dies wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

7.2.4 Augerelektronenspektroskopie an der Y/CaF₂-Grenzfläche

Das Elektronegativitätsmodell sagt sowohl eine Durchmischung der Grenzfläche als auch eine Änderung des Oxidationszustandes von Yttrium voraus. Die Augerelektronenspektroskopie ist eine zuverlässige Analyseverfahren zur quantitativen Elementanalyse, eine Änderung des Oxidationszustandes des entsprechenden Elements kann über die genaue Lage der Auger-Übergangsenergien der korrespondierenden Rumpfelektronen detektiert werden. Um Aussagen über die Grenzschicht zu ermitteln, wurden ultradünne Keilschichten von Yttrium auf CaF_2 gewachsen und mittels AES untersucht.

Abbildung 7.10 zeigt die wesentlichen Bereiche der schichtdickenabhängigen Augerspektren. Messungen von Filmen mit einer Schichtdicke kleiner 3 nm waren aufgrund von Aufladungseffekten nicht möglich. Es existiert eine große Anzahl an Y MNN Linien aufgrund komplexer Wechselwirkungen der beteiligten Elektronen, die stärksten Linien können den Y $M_V N_I N_{III}$ (76 eV), $M_V N_{III} N_{III}$ (98 eV, 101 eV), $M_V N_I N_V$ (107 eV, 109 eV) und $M_V N_{III} N_V$ (118 eV, 129 eV) Linien zugeordnet werden (vergleiche [190]). Die wesentliche Aussage, dass eine Durchmischung von Fluor an der Grenzfläche auftritt, ist durch die Messung des starken F-KLL-Übergangs ($E_{kin} \simeq 652 \text{ eV}$) bestätigt. Literaturmessungen [71] fanden jedoch ebenfalls Fluorkontaminationen an der Oberfläche von relativ dicken Y-Filmen auf CaF_2 . Die Autoren beschrieben dieses Verhalten damit, dass das Fluor während des Wachstums als *surfactant* auf der wachsenden Schicht aufschwimmt. Um das Verhalten an der Grenzfläche von dem an der Oberfläche zu unterscheiden, kann die Energieverschiebung der Augerlinien als Funktion der Schichtdicke herangezogen werden. Aufgrund der Vielzahl an Y-MNN-Linien ist eine eindeutige 'Verschiebung' der Yttriumlinien nicht zu erkennen, man kann jedoch eine Veränderung der Linienform ausmachen. Diese Diskussion lässt sich leichter mit Hilfe der F-KLL-Linie führen, die sich deutlich mit steigender Schichtdicke zu kleineren Energien hin verschiebt. Gleichzeitig

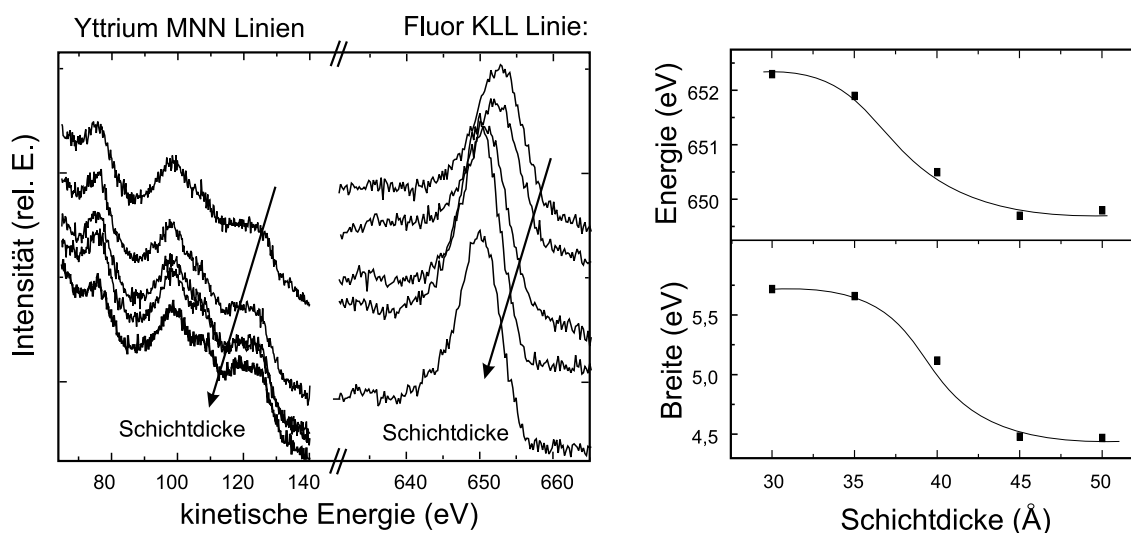


Fig. 7.10: Augerspektren von Yttrium auf $\text{CaF}_2(111)$ in der Region der Y MNN- und F KLL-Linien in Abhängigkeit der Y-Schichtdicke. Der rechte Graph zeigt die Energieposition und die Breite des KLL-Übergangs.

nimmt die Halbwertsbreite der Übergänge ab (Abbildung 7.10). Aus Literaturmessungen von Fluorverbindungen mit unterschiedlicher Ionizität ist bekannt [50], dass die Abnahme der Energie der Zunahme des kovalenten Charakters der Verbindung entspricht ($\text{F KLL: } 655.8 \text{ eV (YF}_3) \Rightarrow 652.4 \text{ eV (para-(F}_2\text{C=CF}_2))$), d.h. $\Delta E \simeq 3.4 \text{ eV}$ [50]¹). Dies bestätigt die Annahme, dass das Fluor zunächst in einem Ionenkristall (an der Grenzfläche) gebunden vorliegt, später jedoch nur schwach gebunden (als *surfactant*) auf der Oberfläche haftet.

Sowohl die Wachstumsstudien als auch die Untersuchung der Grenzflächenstruktur zeigen die Entstehung und den physikalischen Ursprung der *ridges* von Y (0001) auf $\text{CaF}_2(111)$. Die Bildung von *ridges* wurde nur beim Wachstum von Yttrium auf $\text{CaF}_2(111)$ beobachtet (sie fehlen z.B. beim System $\text{Y(0001)/Nb/Al}_2\text{O}_3$ [79]), was aufgrund der obigen Untersuchungen auf die besondere Grenzflächenreaktion zurückgeführt werden kann.

7.2.5 Wachstum von Europium auf CaF_2

Die chemischen Eigenschaften von Europium sind denen des Yttriums sehr ähnlich. Eu kristallisiert jedoch im Gegensatz zu den meisten anderen Seltenen Erden nicht in der hcp-Struktur, sondern in bcc-Struktur mit $a = 4.582 \text{ Å}$. Daher ist die thermodynamisch begünstigte Oberfläche die (110)-Oberfläche. Dies verkompliziert die Grenzfläche von Eu auf $\text{CaF}_2(111)$. Mit RHEED-Untersuchungen wird eine Stranski-Krastanov-Mode beobachtet. Die *out-of-plane* Orientierung ist $\text{Eu (110)} \parallel \text{CaF}_2(111)$. Die Kristallinität der Filme wurde mittels Röntgenstrukturuntersuchun-

¹ Unterschiede in der absoluten Energieposition rühren von der unterschiedlichen Austrittsarbeit her.

gen überprüft. In Abbildung 7.11 ist ein Röntgendiffraktogramm von 300 nm Euro-

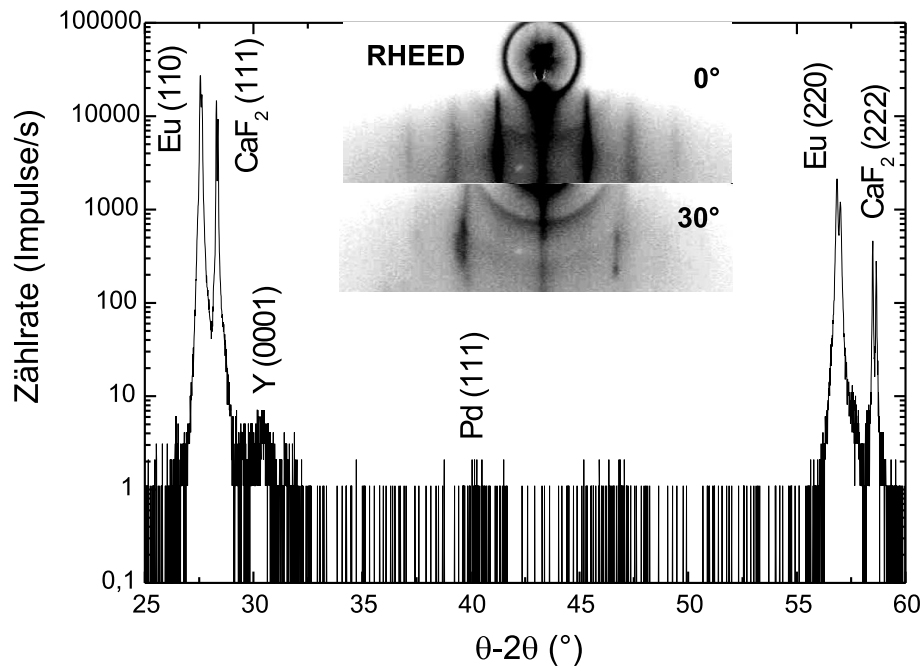


Fig. 7.11: Röntgendiffraktogramm von 300nm Europium auf $\text{CaF}_2(111)$ ($\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung mit Sekundärmonochromator). Die Schicht ist mit 10 nm Yttrium und 15 nm Palladium bedeckt. Der Einschub zeigt RHEED-Bilder der $\text{Eu}(110)$ -Oberfläche in beiden Hauptrichtungen bei einem Azimut von 0° und 30° , welche sich alle 60° wiederholen.

pium auf $\text{CaF}_2(111)$ dargestellt. Alle Reflexe können entweder der $\text{Eu}(110)$ -Schicht oder dem Y/Pd-Deckfilm zugeordnet werden. Die aus der Reflexlage gewonnene Gitterkonstante von 4.576 \AA entspricht in etwa dem Volumenwert. Aufgrund der unterschiedlichen Symmetrie der Oberflächenmaschen (zwei- bzw. dreizählig) von Substrat und Schicht bilden sich Domänen mit verschiedener *in-plane* Orientierung [194]. Daher wird im RHEED eine sechszählige Symmetrie der Oberfläche detektiert (siehe Abbildung 7.11).

Die Konzentration an Verunreinigungen der $\text{Eu}(110)$ -Oberfläche (insbesondere Sauerstoff) liegt unterhalb der Nachweisgrenze von AES-Messungen ($\approx 1\%$). Schichtdickenabhängige AES-Messungen belegen - ähnlich wie für Y/ CaF_2 - eine Interdiffusion der Grenzfläche Eu/CaF_2 . Bei Schichtdicken größer 50 nm wurde im Gegensatz zu den Y-Filmen kein Fluor auf der Oberfläche festgestellt.

7.3 Oxidationsverhalten von Yttrium und Europium

Eine zweite Grenzfläche in einem schaltbaren Spiegel stellt die Oberfläche des aktiven Mediums dar. Aufgrund der hohen Reaktivität der Seltenen Erden reagiert deren Oberfläche mit den Bestandteilen der Normalatmosphäre (Stickstoff, Sauerstoff und Wasser). Dabei kann die gesamte Schicht zerstört werden.

Es ist aus der Literatur bekannt, dass durch die trockene partielle Oxidation reaktive Metalloberflächen passiviert werden können. Dies ist immer dann der Fall, wenn die Metalle eine stabile Oxidhaut bilden, deren Oxidwachstumskinetik stark behindert ist. Prominente Beispiele sind Aluminium oder Chrom.

Eine solche Vorgehensweise stellte sich als erfolgreich bei Yttriumfilmen heraus [202], wohingegen Europiumfilme auf diese Weise nicht passiviert werden konnten [194]. Im folgenden werden die Ergebnisse aus der *in-situ*-Charakterisierung dargestellt, mit der die physikalischen Ursachen der Oxidation untersucht wurde.

7.3.1 Oxidation von Yttrium

Das Oxidationsverhalten von Yttrium ist beschrieben in [197]. Die Autoren fanden mittels optischer Untersuchungen in Übereinstimmung mit früheren Veröffentlichungen, dass Yttrium unter normaler Atmosphärenumgebung nur sehr langsam oxidiert (5 nm nach 2 Wochen). Genauerem Einblick über den Reaktionsverlauf geben *in-situ* AES-Messungen. Im folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse aus *in-situ* Messungen an Yttriumoberflächen dargestellt. Die Oxidierung von Yttrium stellt eine Vergleichsgrundlage zum wesentlich weniger verstandenen Oxidationsverhalten von Europium dar.

Zur Untersuchung der Sauerstoffadsorption wurden Bedeckungsprofile durch die Auswertung der Sauerstoff KLL- und Yttrium MNN-Augerlinien aufgenommen. Abbildung 7.12 gibt die Spektren der Sauerstofflinie (KLL bei 510 eV) in Abhängigkeit der Zeit wieder. Der Partialdruck beträgt $5 \cdot 10^{-8}$ mbar. Aus der Intensität der Linien lässt sich das Wachstum der Oxidschichtdicke abschätzen.

Aus der Kenntnis der Wachstumskinetik können Aussagen über den Oxidationsmechanismus und damit über die Stabilität der Oxidhaut gemacht werden. Darüber hinaus liefert die genaue Energielage der Augerübergänge Information über die verschiedenen Zwischenstufen der Oxidation. Diese beginnt mit der Anlagerung der Sauerstoffmoleküle über Physisorption an die Metalloberfläche [196, 209]. Die eigentliche chemische Bindung beginnt mit der Dissoziation der Moleküle und der Chemisorption. Die chemisorbierten Atome nukleieren zu Oxidclustern, die lateral zu einer Monolage anwachsen (vergleiche Abschnitt 2.5). In der Tat sind die ersten Spektren um 3 eV zu höheren kinetischen Energien, d.h. zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Die Struktur und Energieposition bleibt nach ca. 500 L ($1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}$) konstant. Die Intensitätszunahme strebt nach einer anfänglich sehr starken Sauerstoffaufnahme einem Sättigungswert zu. Dieses Verhalten ist typisch für das Wachstum dünner Oxidschichten im Bereich der Niedertemperaturoxidation, wenn das Oxidwachstum durch den Ionenstrom limitiert wird. In diesem Bereich reicht die thermische Anregung bei der Temperatur T nicht, um genügend Energie für die Ionenbewegung (d.h. Diffusion) zu liefern. Die Energie wird vielmehr durch starke elektrische Felder geliefert, die über die ultra-dünne Oxidschicht abfallen. Nach Cabrera-Mott ist das Kriterium für die Tieftemperaturoxidation die Bedingung $qaE > k_B T$ [209] mit q der Ladung der Ionen, a dem Atomabstand und dem elektrischen Feld E , welches für den Ausgleich der Ladung sorgt. Für die

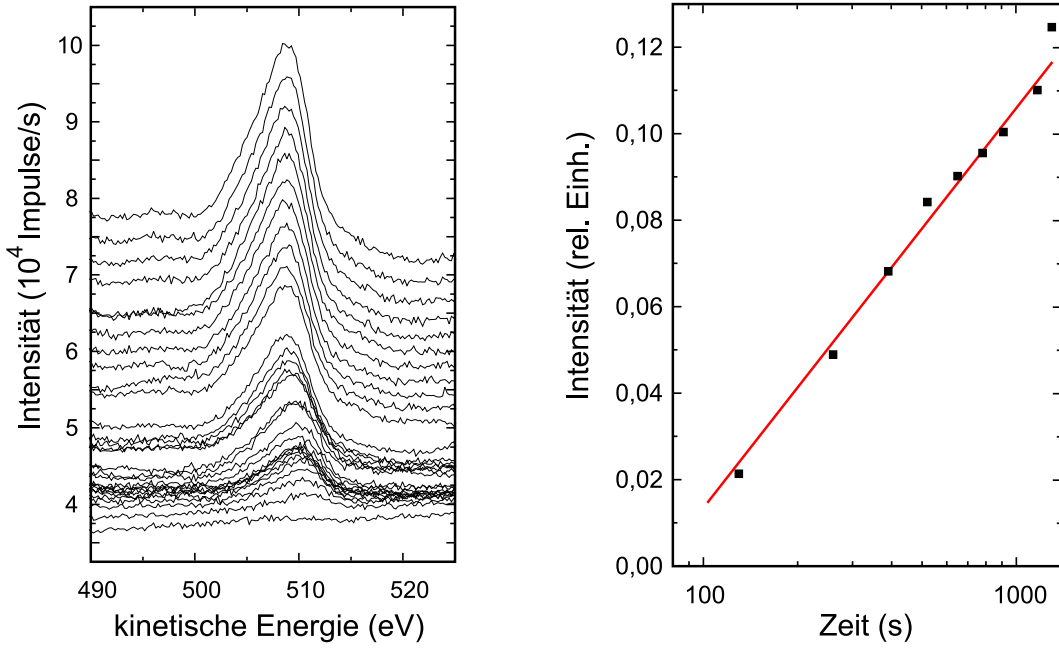


Fig. 7.12: Links: Evolution des Sauerstoff-KLL-Übergangs während der O₂-Begasung von Y (0001). Rechts: Bedeckungsprofil der Oxidation von Yttrium (0001) als Funktion der Zeit.

Abhängigkeit der Schichtdicke x von der Zeit t ergibt sich ein invers-logarithmisches Wachstumsgesetz der Form [195]

$$\frac{x_0}{x} = K - \ln t \quad \text{mit } x_0, K = \text{const.}$$

Diese logarithmische Abhängigkeit ist in Abbildung 7.12 gezeigt. Die gute Übereinstimmung zwischen Experiment und prognostizierter Wachstumskinetik deutet auf die Bildung einer glatten Oxidhaut auf der Yttriumoberfläche. Dies wird bestätigt durch RHEED-Messungen. Oxidierte Yttriumoberflächen zeigen im RHEED diffuse Beugungsmuster, die ein Charakteristikum für eine amorphe Oberfläche sind. Schärfere Reflexe werden nach dem Anlassen der Schicht bei ca. 800 K erreicht (in guter Übereinstimmung mit Messungen von Araiza *et al.* [203] bzw. Hayoz *et al.* [187]). Bei größeren Schichtdicken ist aufgrund der guten Isolationseigenschaften von Yttria ($E_G(\text{Y}_2\text{O}_3) = 4.5 \text{ eV}$ [193]) das Oxidwachstum durch den Elektronentransport begrenzt [196].

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass mittels *in-situ* Oxidation glatte und stabile Oxidfilme auf Yttrium (0001)-Oberflächen präpariert werden können.

7.3.2 Oxidation von Europium

Sowohl Burnham und Jameson [197] als auch Daane [198] berichten von einer schnellen Oxidation von Europium in Umgebungsluft. Eigene Beobachtungen zeigen die

vollständige Oxidation eines 200 nm dicken Eu-Films innerhalb von 4 min in normaler Umgebungsluft. Da 'Umgebungsluft' nicht sehr definiert ist, wurde versucht, den Europiumfilm - ähnlich wie für Yttrium - *in-situ* Sauerstoff auszusetzen, in der Hoffnung, eine stabile Europiumoxidoberfläche zu erzeugen.

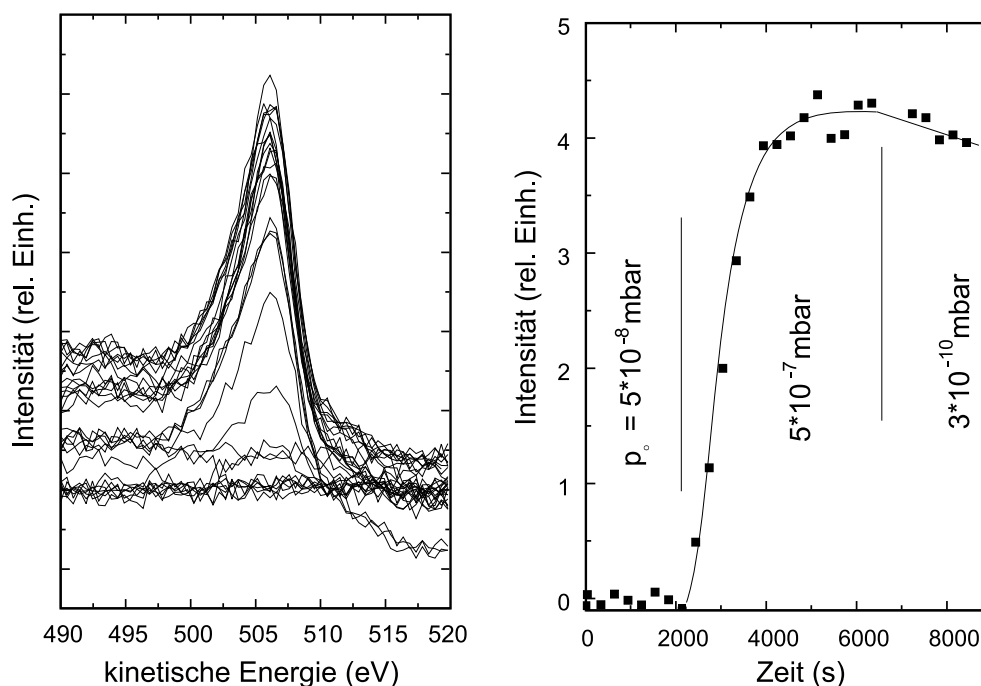


Fig. 7.13: Links: Evolution des Sauerstoff-KLL-Übergangs während der O_2 -Begasung von Eu (110). Rechts: Bedeckungsprofil der Oxidation von Eu (110) als Funktion der Zeit und verschiedener Sauerstoffpartialdrücke.

Zur Untersuchung der Sauerstoffadsorption von Eu (110) wurden zunächst zeitabhängige AES-Messungen durchgeführt. Abbildung 7.13 gibt die Augerspektren im Bereich der KLL-Sauerstofflinie bei einem Sauerstoffpartialdruck von $5 \cdot 10^{-8}$ und $5 \cdot 10^{-7}$ mbar wieder. Auffälligstes Ergebnis: Keine Veränderung bei $5 \cdot 10^{-8}$ mbar. Dieses Verhalten ist völlig untypisch für das Wachstum von dünnen Oxidschichten. Eine Veränderung der Spektren findet erst bei einem Partialdruck um $1 \cdot 10^{-7}$ mbar statt (die Schwelle wurde in mehreren Experimenten reproduziert). Mit höherem Druck entwickelt sich der Sauerstoffübergang. Im Gegensatz zur Oxidation von Yttrium kann keine Energieverschiebung der Linie festgestellt werden. Ein Zwischenzustand (Chemisorption) kann daher mittels AES nicht nachgewiesen werden. Der Sättigungswert ist nahezu unabhängig vom Druck, was dadurch erklärt wird, dass die Oxidschicht größer ist als die mittlere freie Weglänge der Augerelektronen ($\lambda \simeq 5$ nm). Die Kinetik deutet auf ein sehr schnelles, nicht limitiertes Oxidwachstum von Eu hin. Ein Abstellen des O_2 -Druck führt zu einer Verringerung des Sauerstoffpeaks, d.h. zu einer Verringerung des Sauerstoffs an der Oberfläche. Dieser Effekt wird gesteigert, wenn die Temperatur der Schicht erhöht wird (vergl. auch [210]). Die Verringerung des Untergrundsignals in den Spektren (Abb. 7.13) deutet auf eine

Veränderung der Morphologie hin. Dies wird durch RHEED-Aufnahmen bestätigt, die mehrere Kristallphasen nebeneinander zeigen.

Das interessante Verhalten kann erst durch die elektronische Struktur von Eu bzw. EuO_x erklärt werden. Diese wird im nächsten Abschnitt mit Hilfe der Photoemission untersucht.

7.3.3 Elektronische Struktur von Europiumoxiden

Die elektronische Struktur von Eu bzw. EuO_x ist neben seiner Bedeutung beim Adsorptionsverhalten seit über 30 Jahren von großem wissenschaftlichen Interesse [215]. Ein Grund ist das ambivalente Verhalten der $4f$ -Elektronen in Europium und das damit einhergehende interessante magnetische Verhalten.

Die hohe Reaktivität von Yttrium wird durch die nur sehr schwach gebundenen s - und d -Elektronen verursacht. Das Verhalten ist ähnlich für alle Seltenen Erden [161], bei Eu müssen jedoch noch die $4f$ -Elektronen im Valenzband berücksichtigt werden. Normalerweise ist die Elektronenkorrelation von $4f$ -Elektronen in den Seltenen Erden wesentlich größer als etwaige chemische Bindungsenergien, so dass die $4f$ -Elektronen mit den anderen Leitungselektronen kaum wechselwirken. Daher kann ihr elektronischer Zustand gut durch das atomare Termschema angegeben werden. Insbesondere der $4f^7$ -Zustand ist aufgrund der $L = 0$ -Konfiguration sehr stabil. Dieser Zustand wird bei Europium nur angenommen, wenn ein Elektron aus dem Leitungsband hinzugenommen wird. Deshalb hat Eu einen $6s^2 5d^0 4f^7$ -Zustand. Die $4f$ -Elektronen von metallischem Europium liegen in der Nähe der Fermikante und können daher doch in die chemische Bindung miteinbezogen werden. Dies wird in der Abbildung 7.14 schematisch dargestellt [200]. Im EuO werden nur die s -Elektronen zum Sauerstoff transportiert, daher bleibt der $4f^7$ -Zustand (in etwa) erhalten. Europium liegt also zweiwertig vor. In Eu_2O_3 ist das Eu dreiwertig, was nur unter Beteiligung der $4f$ -Elektronen möglich ist. Der magnetische $4f^7$ -Zustand ($^8S_{7/2}$) wechselt in einen unmagnetischen $4f^6$ -Zustand (7F_0). In der Tat ist metallisches Europium antiferromagnetisch, EuO ein starker Ferrromagnet und Eu_2O_3 paramagnetisch [199]. Mischvalenzen sind ebenfalls möglich, im Eu_3O_4 existieren beide f -Elektronenzustände.

Über die f -Zustände lässt sich daher gut die Valenz des Europiums in der entsprechenden Verbindung finden. Die Messmethode der Wahl ist die Photoemissionsspektroskopie. Die Selektion der Symmetrie und des Charakter von Wellenfunktionen wird über die Photoenergieabhängigkeit der Photoemission durchgeführt (vergleiche Kapitel 3.2). Die Wahrscheinlichkeit für die Emission eines $4f$ -Elektrons hat ihr Maximum bei $\hbar\omega \simeq 100$ eV, wohingegen das Maximum für s - und d -Zustände bei ca. 20 eV liegt [40]. Bei Verwendung einer He I-Linie ($\hbar\omega = 21.2$ eV) als Photonenquelle werden daher hauptsächlich die s - und d -Zustände detektiert, wohingegen bei Verwendung der He II-Linie ($\hbar\omega = 40.8$ eV) die Emission von $4f$ -Zuständen verstärkt auftritt [211]. Aus den Unterschieden in den Spektren können die Zustände charakterisiert werden. Zusätzlich zur Photoionisationswahrscheinlichkeit bestimmt die Photonenenergie auch den Übergang in der Bandstruktur des Materials. $4f$ -

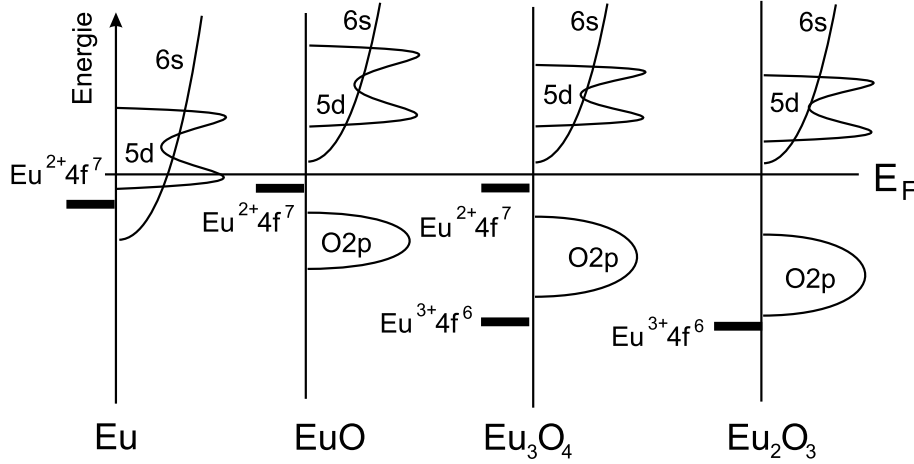


Fig. 7.14: Skizzierte Elektronenstruktur der stöchiometrischen Europiumoxide. Aus [200].

Elektronen sind stark lokalisiert, d.h. sie besitzen keine Dispersion; gleichzeitig wurde die Impuls- und Energieauflösung (Winkelakzeptanz $\Delta\alpha \simeq 10^\circ$, $\Delta E = 50$ meV) so gewählt, dass keine Bandstruktureffekte auftreten sollten.

Die Messungen sind in Abbildung 7.15 für metallisches und oxidiertes Europium dargestellt.

Bei der Interpretation der Spektren muss beachtet werden, dass die Photoemission den angeregten Zustand misst. Dies bedeutet, dass das Spektrum von metallischem Europium nicht den $^8S_{7/2}$ -Zustand widerspiegelt, sondern den $4f^{7-1}$, d.h. den 7F_j Zustand. Da es sich hierbei um einen angeregten Zustand handelt, misst man ein Multiplett aus 7F_j -Zuständen mit $j = 0 \dots 6$ [201]. Die Aufspaltung zwischen 7F_j und $^7F_{j+1}$ beträgt ca. 110 meV [201]. Das Multiplett ist in Abbildung 7.15 nicht komplett aufgelöst, da es aufgrund der Spektrometerauflösung und der thermischen Verbreiterung zu Überlagerungen kommt. Zudem erfahren Oberflächenzustände ein anderes Potential als Volumenzustände (sog. *surface shift* [36]). Daher spalten alle Übergänge um 0.5 eV auf, was zu einer weiteren Verschmierung des Multipletts führt.

Die Symmetrie und der Charakter der Zustände von Eu lässt sich sehr gut durch die Photoenergieabhängigkeit in Abbildung 7.15 bestimmen. Danach handelt es sich bei den Zuständen in der Nähe der Fermikante um Elektronen mit s- und d-Charakter. Der 7F_j -Zustand (Volumen) befindet sich bei $E_B = -2.3$ eV - in guter Übereinstimmung mit der Literatur [201, 210]. Bei höheren Bindungsenergien wird eine weitere Struktur sichtbar, die ebenfalls s-Charakter besitzt. Diese kann aufgrund der Bindungsenergie Wasserstoffverunreinigungen zugeordnet werden [187].

Die Photoenergieabhängigkeit einer oxidierten Europiumoberfläche (Eu (110) auf CaF_2 nach ca. 10000 L O_2) ist wesentlich schwächer. Dies liegt zum einen an der energetischen Überlappung von Sauerstoff- und Europiumzuständen, zum anderen an der Hybridisierung der 4f-Elektronen mit O2p-Zuständen (Mischung des Charakters).

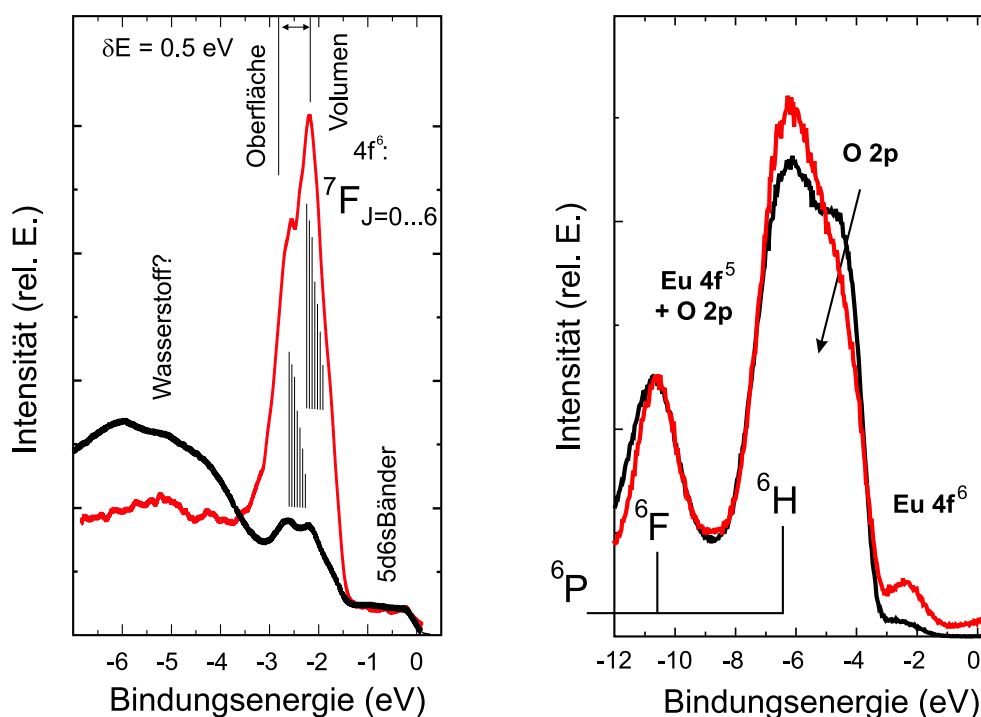


Fig. 7.15: UPS von Europium (110) (links) und einer oxidierten Europiumoberfläche (rechts). Die roten Kurven wurden mit Hilfe der He II-Linie gemessen, die schwarzen mittels He I.

Nichtsdestotrotz lassen sich Sauerstoff- und Europiumzustände unterscheiden. In Abbildung 7.15 sind die signifikanten Übergänge indiziert. Wesentlich im Zusammenhang mit dem Oxidationsprozess ist, dass sowohl $\text{Eu } 4f^6$ als auch $\text{Eu } 4f^5$ Zustände erkennbar sind. Dies ist ein Hinweis darauf, dass das Oxid nichtstöchiometrisch mit zwei- und dreiwertigem Europium vorliegt.

Um dieses Ergebnis zu untermauern, wurden zeitaufgelöste Photoemissionsspektren von Eu (110) während der Begasung mit Sauerstoff aufgenommen. Aus Abbildung 7.16 kann die Entwicklung der verschiedenen Oxidationsstufen während der Oxidation von Europium verfolgt werden. Bei kleinen Bedeckungen ändert sich wenig an der elektronischen Struktur von Europium. Der Sauerstoffpeak bei -6 eV wächst jedoch, was ein Hinweis darauf ist, dass Sauerstoff adsorbiert und in das Metall aufgenommen wird. Da gleichzeitig die elektronische Struktur nicht wesentlich verändert wird, lässt sich das Verhalten von Sauerstoff als sogenanntes *lattice gas* verstehen, welches nahezu ungehindert durch den metallischen Europiumkristall hindurch diffundiert. Ähnliches Verhalten von Sauerstoff wurde bei Nickelfilmen [196] und Niobfilmen gefunden. Bei größeren Bedeckungen (rote Linie in Abbildung 7.16) ist eine Verschiebung des gesamten Spektrums zu höheren Bindungsenergien hin zu erkennen. Dies entspricht einer Änderung der Austrittsarbeit um ca. 100 meV. Alle Bindungsenergien müssen um diesen Wert korrigiert werden.² Mit steigender Bedeckung sinkt

² Die Bindungsenergie ist immer auf die Fermienergie bezogen, was für jedes Spektrum neu definiert werden muss. Hier wurde der Übersichtlichkeit halber darauf verzichtet.

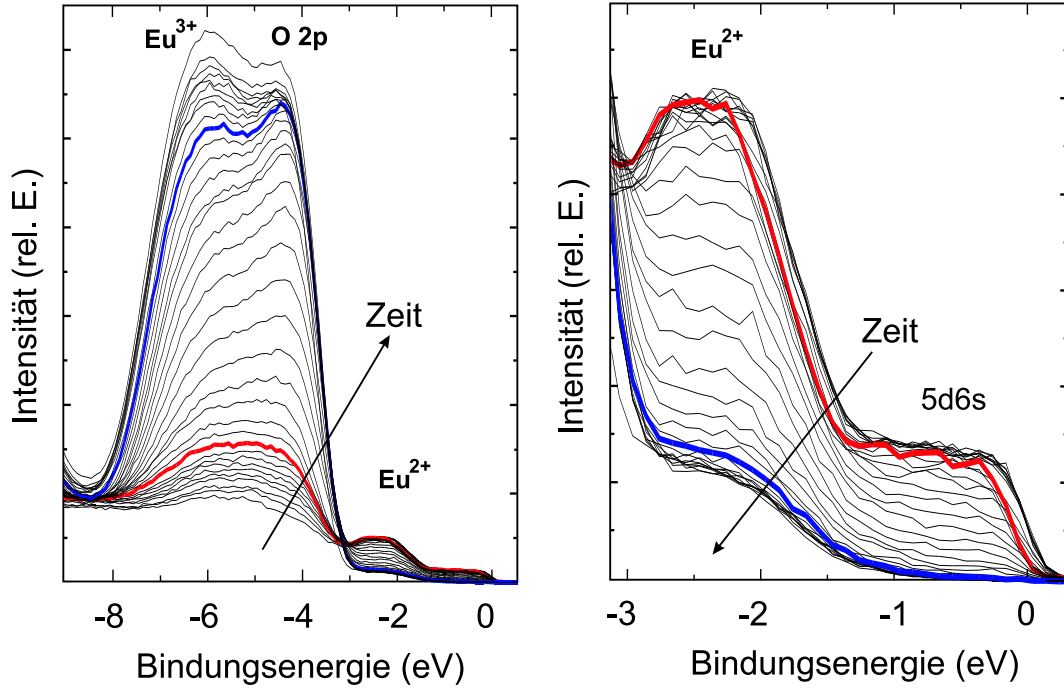


Fig. 7.16: Oxidation von Eu (110): Zeitaufgelöste Photoemissionsstudie. $p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-7}$ mbar, Zeitschritt $\Delta t = 600$ s, He I - Linie.

der Eu^{2+} -peak und gleichzeitig die sd-Bänder in der Nähe der Fermikante. Dies deutet auf die Entstehung von EuO hin. Ab ca. 2000 L (blaue Kurve) ist die komplette Oberfläche mit EuO bedeckt (keine Intensität an der Fermikante), jetzt entwickelt sich der Eu^{3+} -peak bei nur noch langsam sinkendem Eu^{2+} -peak, d.h. die Bildung von Eu_3O_4 , da sowohl zwei- als auch dreiwertiges Europium nebeneinander existiert. Der Eu^{3+} -peak und der Sauerstoffpeak sinken nach dem Abschalten der O_2 -Begasung. Dies ist in guter Übereinstimmung mit Messungen von Steeneken *et al.* [215], die im UHV stabile EuO Filme durch langsame Evaporation von Eu ($R = 3 \text{ \AA}/\text{min}$) in einer O_2 -Atmosphäre ($p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-8}$ mbar) erzeugten.

Aus theoretischen Abschätzungen ist bekannt, dass das zweiwertige Europium an der Oberfläche stabiler ist als im Volumen [212]. Experimentelle Beispiele sind z.B. Europium-Nickel-Legierungen, in denen Europium je nach Zusammensetzung zwei- und dreiwertig im Volumen, an der Oberfläche jedoch nur zweiwertig auftritt [213]. Bei einer teilweise oxidierten Schicht führt ein solcher Effekt zu einer Anreicherung des zweiwertigen Europiums an der Oberfläche. Dies kann u.a. die schnelle Oxidation von Europium erklären, da das Europium selbst als *surfactant* während der Oxidation wirkt.

7.4 Charakterisierung der Aktivierungsschicht aus Pd

Wesentlicher Bestandteil eines schaltbaren Spiegels ist die Pd-Schicht auf dem Metallhydrid. Wie aus dem vorherigen Abschnitt hervorgeht, reagieren die Seltenen Erden mit Sauerstoff und besitzen daher eine inaktivierte Oberfläche. Von unter sehr guten UHV-Bedingungen (10^{-11} mbar) präparierten Yttriumoberflächen ist bekannt, dass unter sehr reinem Wasserstoffpartialdruck ($p_H \simeq 10^{-6}$ mbar) Hydride gebildet werden [188]. Die oxidierte Oberfläche hingegen kann keinen Wasserstoff aufnehmen. Dieser Effekt ist schon lange bekannt in der Physikalischen Chemie, in der man auf der Suche nach Katalysatoren für chemische Reaktionen ist (sog. Katalysatorvergiftung, siehe z.B. [204]). Um Wasserstoff aufnehmen zu können, muss es an der Metalloberfläche chemisorbiert werden - ähnlich dem Sauerstoff bei der Oxidation. Die Chemisorption entspricht einer chemischen Bindung an der Oberfläche. Betrachtet man zunächst den Bindungszustand nur qualitativ, so ist eine oxidierte Oberfläche gesättigt, d.h. das Wasserstoffatom müsste die Sauerstoff-Metallbindung aufbrechen, bevor es eine Bindung mit den Metallelektronen (hauptsächlich den d-Bändern) eingehen kann. Normalerweise sind die Bindungsenthalpien für Oxide erheblich größer als für Hydride. Eine der wichtigsten Ausnahmen ist Palladium [204].

Nun vermindert Palladium aufgrund seiner metallischen Eigenschaften den Transmissionsgrad des schaltbaren Spiegels im isolierenden Zustand. Es wird daher versucht, die Palladiumschicht so dünn wie eben möglich zu präparieren. Dies hat jedoch Auswirkungen auf die katalytischen Eigenschaften des Palladiums und damit auf die Schaltzeiten des schaltbaren Spiegels. Die optimale Pd-Schichtdicke wurde mit Hilfe eines *try-and-error*-Verfahrens von Philips [159] und der Forschungsgruppe um R. Griessen [202] ermittelt. Sie stellten ein Minimum der Schaltzeit bei Verwendung von anoxidierten Yttriumfilmen mit einer Palladiumdeckschicht von ca. 30 Å fest. Dies ist in Abbildung 7.17 exemplarisch an einer eigenen Pd-Keilschicht auf einem anoxidierten Yttriumfilm gezeigt. Die Position mit 16 Å Pd schaltet erst nach ca. 500 s, bei der mit 8 Å konnte kein Schalten innerhalb von 1 h beobachtet werden. Auf der anderen Seite hat die 16 Å-Position den höchsten Transmissionsgrad nach dem Erreichen der Trihydridphase (niedrigste Absorption durch die Pd-Deckschicht). Mit steigender Pd-Schichtdicke wird die Schaltzeit reduziert, es wird eine minimale Schaltzeit bei einer Schichtdicke von ca. 50 Å erreicht. Dickere Pd-Schichten vergrößern die Schaltzeit wiederum (nicht mehr in Abbildung 7.17 enthalten). Die Schaltzeiten und Minimalschichtdicken verlängern sich um fast eine Größenordnung, wenn das Pd bei Raumtemperatur direkt auf die frische Yttriumoberfläche gewachsen wird (Schaltzeit ca. 600 s, Minimalschichtdicke ca. 80 Å). Geschieht das Aufdampfen bei höheren Temperaturen, so wird das Schalten völlig unterbunden. Die Idee, die mit diesen qualitativen Beobachtungen sofort einhergeht, ist, dass die Interdiffusion von Pd in die Y-Schicht die katalytischen Eigenschaften der Oberfläche zerstört.

Zur Klärung der physikalischen Ursachen dieser Grenzflächen- bzw. Oberflächenphänomene sind die Oberflächencharakterisierungsmethoden der Molekularstrahlepitaxie ideale Werkzeuge.

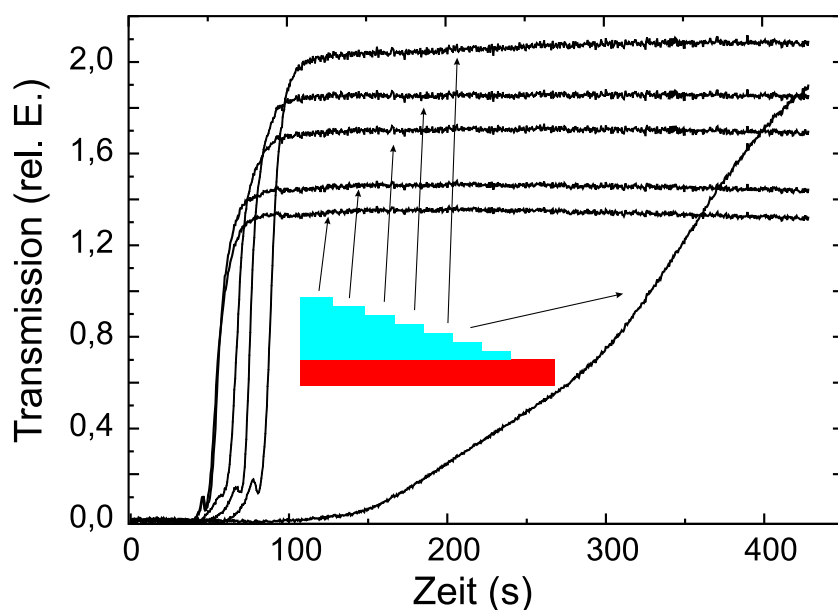


Fig. 7.17: Transmissionsgrad eines schaltbaren Spiegels (Lichtwellenlänge um 800 nm) während der Beladung mit 200 mbar Wasserstoff. Die Pd-Schichtdicke variiert zwischen 8 und 56 Å auf einem anoxidierten 200 nm dicken Yttriumfilm. Die Schicht mit 8 Å Pd schaltet nicht. Aus dem Transmissionsgrad lässt sich die jeweilige Yttriumhydridphase zuordnen. Die Schicht beginnt im metallischen Zustand (α -Phase, d.h. $T = 0$), das erste Maximum der Transmissionskurve ist die Dihydridphase, das Plateau entspricht der Trihydridphase.

7.4.1 Charakterisierung der Palladiumdeckschicht auf epitaktischen Yttriumfilmen

Zur strukturellen Charakterisierung wurden zunächst RHEED-Untersuchungen von Palladiumschichten auf epitaktischen Yttriumfilmen durchgeführt. Abbildung 7.18 zeigt die RHEED-Beugungsmuster während des Wachstums von Pd auf Yttrium (0001) bei (b) 300°C Substrattemperatur und (c) bei Raumtemperatur. Die Kristallinität einer bei 300°C gewachsenen Pd-Schicht auf Yttrium ist besser als die einer bei Raumtemperatur gewachsenen. Erstere zeigt RHEED-Beugungsmuster, die einer einkristallinen, facettierten Oberfläche zuzuordnen sind. Der Netzebenenabstand und das Auftreten von Überstrukturefflexen deuten auf eine Y-reiche Y-Pd-Oberflächenlegierung hin. Bei Raumtemperatur ist die Diffusion der Adatome reduziert, was zu einer Bildung eines polykristallinen Films führt (Debye-Scherrer-Ringe in Abb. 7.18). Das Auftreten von Debye-Scherrer-Ringen erschwert weitergehende Interpretationen. Aus der Zeitabhängigkeit der RHEED-Bilder lässt sich jedoch abschätzen, dass

- (a) es auch hier zu einer teilweisen Durchmischung von Yttrium und Pd kommt (die Kristallinität der Oberfläche ist schon vor der Bedeckung mit einer Monolage Pd zerstört),
- (b) die Kristallitgröße mit wachsender Pd-Schichtdicke zunimmt (die Halbwertsbrei-

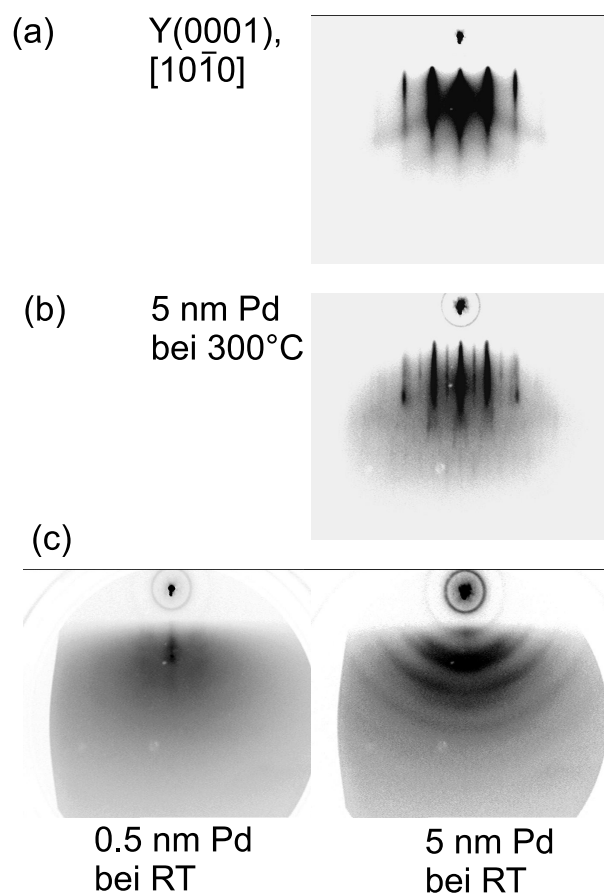


Fig. 7.18: (a) RHEED-Beugungsmuster in $[10\bar{1}0]$ Richtung eines epitaktischen (0001) orientierten Y-Film (b) RHEED-Beugungsmuster nach 5 nm Pd auf dem Yttrium bei einer Substrattemperatur von 300°C . Die Überstruktureflecke belegen eine geordnete Y-Pd Legierung, die V-Form ist ein Hinweis auf eine facetierte Oberfläche. (c) RHEED-Beugungsmuster während der Deposition von Pd bei Raumtemperatur. Ein amorpher/polykristalliner Film entsteht (Debye-Scherrer-Ringe). Die mit der Schichtdicke sinkende Breite der Ringe deutet auf eine Zunahme der Kristallitgröße.

te der Ringe nimmt mit der Schichtdicke ab).

Um diese Ergebnisse zu untermauern, wurden an Pd-Keilschichten AES-Messungen durchgeführt. Für Schichtdicken bis ca. 6 nm sind Y MNN-Übergänge neben den Pd-MNN-Übergängen beobachtbar (6 nm Spektrum: Rote Linie in Abb. 7.19). Das Auftreten beider Elemente ließe sich ebenfalls durch eine Inselbildung des Pd auf der Y-Oberfläche erklären. Eine vergrößerte Darstellung zeigt jedoch eine deutliche Verschiebung der Pd-NVV-Linien als Funktion der Schichtdicke, ein eindeutiger Beweis für eine Veränderung der chemischen Umgebung der Pd-Atome.

In einer ersten Zusammenfassung lässt sich feststellen, dass die Pd-Deckschicht in den Y-Film einlegiert. Als Ursache für diesen Prozess können die unterschiedlichen Oberflächenenergien von Yttrium und Palladium und die Lösungsenthalpie von Pd in Y angegeben werden ($\Delta H_{sol} \simeq -287 \text{ kJ/mol}$ [106]). Das System favorisiert also

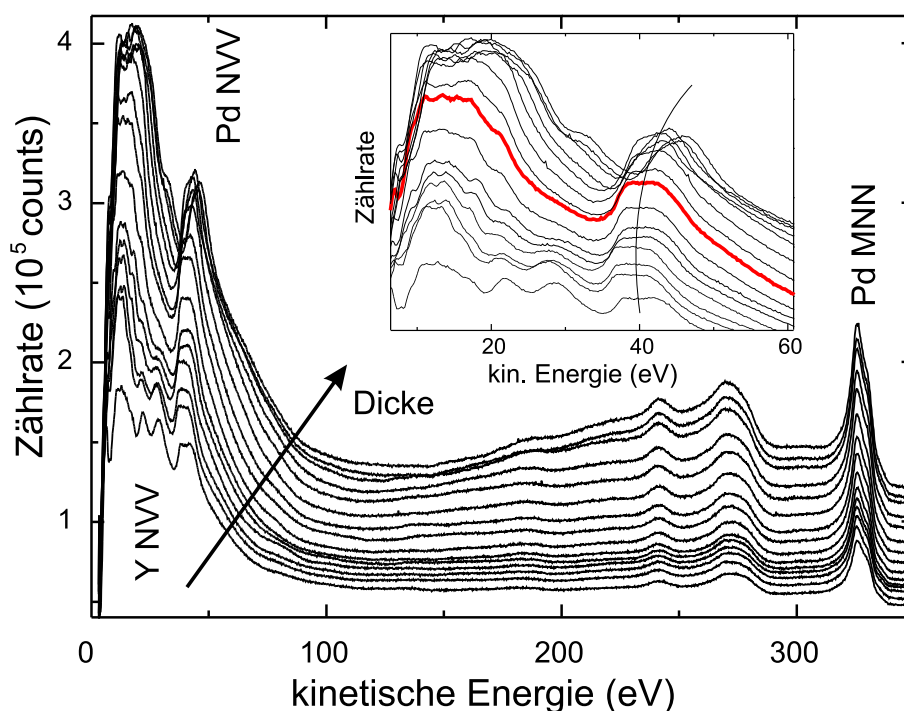


Fig. 7.19: Augerspektren in Abhängigkeit der Pd-Schichtdicke (2 bis 20 nm) auf 200 nm Y (0001).

im Gleichgewicht eine Durchmischung der Metalle. Gleichzeitig ist die Oberflächenenergie von Yttrium ($\gamma_Y = 1100 \text{ mJ/m}^2$ [65]) erheblich kleiner als die von Palladium ($\gamma_{Pd} = 2000 \text{ mJ/m}^2$ [65]). Auch dies beschleunigt die Diffusion des Palladiums in das Yttrium. Um diesen Prozess besser kontrollieren zu können und gleichzeitig ein Modellsystem für die elektronische Struktur von Palladium zu schaffen, wurde als Ausgangsoberfläche die Pd (111)-Oberfläche benutzt, in die Yttrium einlegiert wird. Die elektronische Struktur von Pd ist ausführlich erforscht (siehe z.B. [46]) und dient als Basis für die Diskussion der elektronischen Struktur der Y-Pd-Legierungen.

7.4.2 Elektronische Struktur von Y-Pd-Legierungen

Die Pd (111) - Oberflächen wurden durch das Wachstum von Pd auf SrTiO_3 (111) präpariert. Die Gitterfehlانpassung des Systems ist sehr gering (-0.6 %). Daher sind die Oberflächen nach einem (Insel-) Initialstadium fast zweidimensional glatt und zeigen eine gute Kristallinität (RHEED-Analyse). Auf diesen Flächen wurden bei Raumtemperatur verschiedene Mengen Yttrium (5...15 Å) aufgebracht, womit chemisch ungeordnete aber kristalline $\text{Y}_x\text{Pd}_{1-x}$ (111)-Oberflächen präpariert werden können. Anlassen führt zu verschiedenen Überstrukturen, was jedoch vermieden wurde, um eine vergleichbare Symmetrie ('fcc') bei den Photoemissionsmessungen zu erhalten.³ Zu genaueren Details der Präparation siehe [205]. Die Zusammensetzung

³ Darüberhinaus entspricht dies dem Prozess bei der Herstellung der schaltbaren Spiegel.

x wurde mittels AES-Messungen abgeschätzt.

Abbildung 7.20 zeigt winkelaufgelöste EDCs bei verschiedenen Emissionswinkeln von $Y_x Pd_{1-x}$ (111)-Oberflächen (Azimuth $[10\bar{1}]$), aufgenommen bei Raumtemperatur. Die Dispersion der Pd-Zustände lässt sich gut erkennen, am $\bar{\Gamma}$ -Punkt sind der $\bar{\Gamma}_{12}$ (-1.4 eV) und der $\bar{\Gamma}_{25}$ (-2.5 eV) Zustand entartet und spalten für $k_{\parallel} \neq 0$ auf (Notation ohne Spin-Bahn-Kopplung nach [46, 208]. Die Diskussion der Y-Pd-Oberflächen gestaltet sich etwas schwieriger. Mittels Gleichung (3.14) wurde der Wellenvektor k_{\parallel} parallel zur Oberfläche aus der Bindungsenergie und dem Emissionswinkel ermittelt.

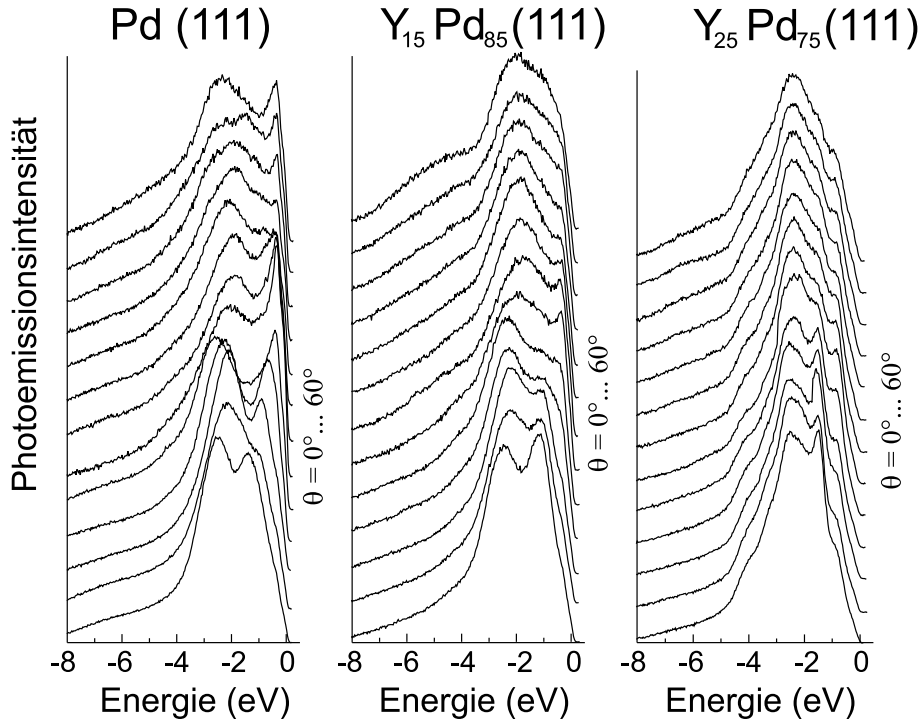


Fig. 7.20: Winkelaufgelöste Photoemissionsspektren, Emissionswinkel zwischen 0 und 60°, an Pd (111), $Y_{15}Pd_{85}$ (111) und $Y_{25}Pd_{75}$ (111) Oberflächen, He I - Linie. Die Spektren wurden auf die gleiche Fläche normiert.

Die Auswertung, d.h. die Bandstruktur in $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ -Richtung ist in Abbildung 7.21 gezeigt. Die Dispersion der Pd-Zustände entspricht gut der LDA-Volumenbandstruktur [46]. Die Abweichungen können durch eine nicht ganz perfekte Oberfläche und durch eine Veränderung der elektronischen Struktur an der Oberfläche erklärt werden: Nach dem *tight-binding-model* ergibt sich (Abschnitt 2.5, Gleichung (2.26))

$$\text{Bandbreite} \propto \sqrt{N} \cdot (\text{Überlappintegral}) \quad (7.3)$$

Dabei ist N die Koordinationszahl der Atome, die an der Oberfläche gegenüber dem Volumen reduziert ist. Die kleinere Aufspaltung der Bänder lässt sich daher durch eine Verminderung der Koordinationszahl an der Oberfläche erklären. Darüberhinaus werden in der Literatur Korrelationseffekte angegeben [46], die ebenfalls zu einer Verringerung der Banddispersion führen können.

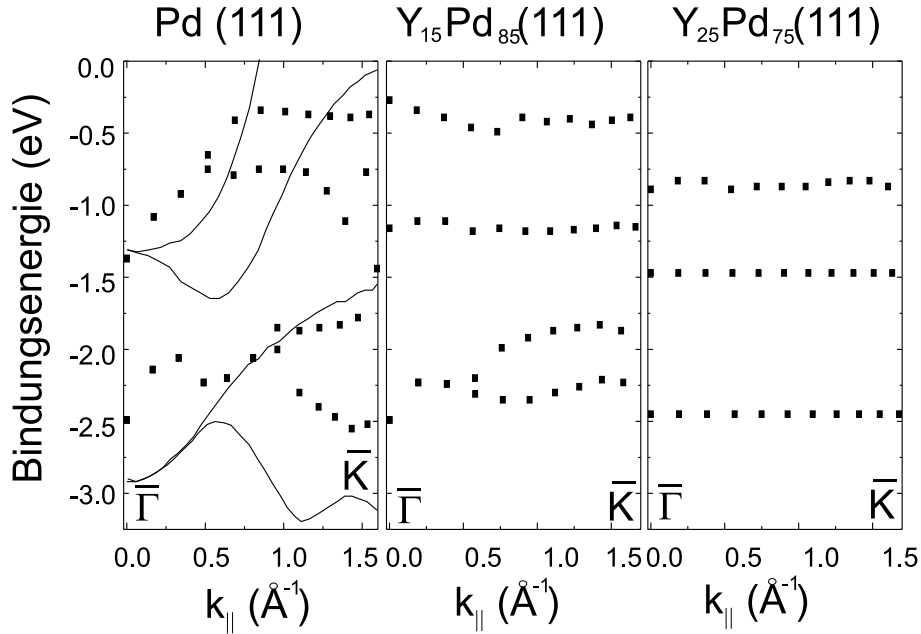


Fig. 7.21: Energiedispersion der elektronischen Zustände von Pd (111), $\text{Y}_{15}\text{Pd}_{85}$ und $\text{Y}_{25}\text{Pd}_{75}$ Oberflächen entlang der $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ Symmetrierichtung der korrespondierenden Oberflächen- Brillouinzone (Punkte). Die durchgezogene Linie ist eine LDA-Bandstrukturrechnung [46].

Die Koordinationszahl von Pd ist 12; ein Pd-Atom ist in einer Y-Pd-Legierung jedoch von weniger Pd-Atomen umgeben als im reinen Metall (für geordnetes YPd_3 ergibt sich $N = 8$). Die Aufspaltung der Pd-Bänder sollte daher mit steigender Yttriumkonzentration sinken, was gut in Abbildung 7.21 erkennbar ist. Gleichzeitig spaltet der Zustand in der Nähe der Fermikante schon am $\bar{\Gamma}$ -Punkt auf. Dies ist eine Folge der Hybridisierung der Pd-Zustände mit den Y-Zuständen, welche sich hauptsächlich an der Fermikante bemerkbar macht.

Ein solches Verhalten lässt sich durch ein vereinfachtes Ladungstransfer-Modell (Idee aus Schneider *et al.* [206]) beschreiben. Die Zustandsdichteverteilung von Yttrium und Palladium ist sehr verschieden, obwohl es sich in beiden Fällen hauptsächlich um d-Elektronen handelt. Die Zustandsdichten sind in Abbildung 7.22 skizziert. Die 4d-Bänder sind fast komplett gefüllt (Pd hat $5s^2 4d^9$ -Konfiguration), die 5d-Bänder des Y sind mit nur einem d-Elektron besetzt, der d-Bandschwerpunkt befindet sich daher weit über der Fermienergie (Y hat $6s^2 5d^1$ -Konfiguration). Da die Austrittsarbeit von Y (die Differenz von E_{vac} und E_F) kleiner als die von Pd ist, findet ein Ladungstransfer vom Yttrium zum Palladium statt (Abb. 7.22). Eine Legierungsbildung sollte daher (i) zum Absenken des d-Schwerpunktes, und (ii) zu einer relativen Erhöhung der Zustandsdichte an der Fermikante führen. Punkt (i) lässt sich direkt in Abbildung 7.21 verifizieren. Mit steigender Yttriumkonzentration steigt die (negative) Bindungsenergie. Zu Punkt (ii) wird die gemessene Photoemissionsintensität (normiert mit der Intensität bei $E_B = -2.5$ eV) als proportional zur Zustandsdichte interpretiert. Es ergibt sich $N_{E_F} = 0.10$ rel. Einh. für reines Pd, $N_{E_F} = 0.14$ rel. Einh. für $\text{Y}_{15}\text{Pd}_{85}$ und $N_{E_F} = 0.04$ rel. Einh. für $\text{Y}_{25}\text{Pd}_{75}$. Die Zustandsdichte steigt

also für kleine Y-Konzentrationen und sinkt drastisch für größere. Exakt dieses Verhalten wird erwartet, wenn die Bänder des Pd fast gefüllt sind (vergl. Abb. 7.22).

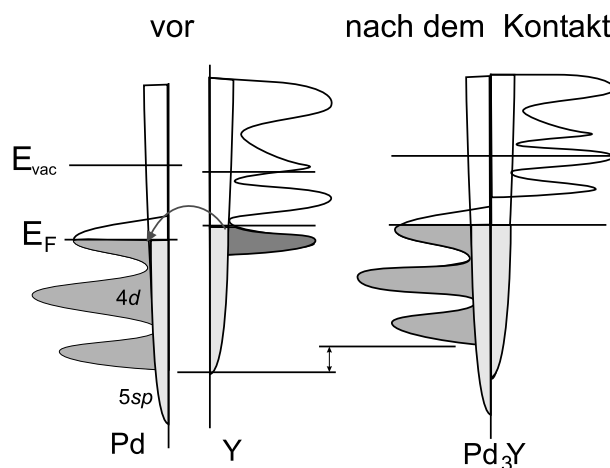


Fig. 7.22: Skizze der partiellen *sp* und *d* DOS von reinem Y und Pd (links), Das Fermi-niveau gleicht sich über einen Ladungstransfer nach dem Kontakt an (rechts).

Hat die Veränderung der elektronischen Struktur Auswirkungen auf die Wasserstoffadsorption? Möglicherweise, ein stärkerer Vergiftungs-Effekt scheint aber eher für die stark behinderte Wasserstoffadsorption von Y-Pd-Legierungen verantwortlich zu sein, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird.

7.4.3 Selektive Oxidation von Y-Pd-Legierungen

Eine wesentliche Bedingung für die katalytische Deckschicht ist ihre Stabilität gegenüber der Umgebungsluft, d.h. im besonderen Sauerstoff und Wasser. Daher wurden Proben mittels AES direkt nach dem Wachstum und nach dem Aussetzen von zwei Minuten in Umgebungsluft untersucht. In Abbildung 7.23 sind die Augerspektren von Y-Filmen dargestellt, die mit einem Pd Film abgedeckt sind, der zum einen bei Raumtemperatur und zum anderen bei einer Substrattemperatur von 300°C aufgedampft wurde. Im letzteren Fall bildet sich eine Y-Pd-Legierung, was durch das Auftreten von Yttrium und Pd MNN-Linien belegt werden kann. Setzt man den reinen Pd-bedeckten Y-Film der Umgebungsluft aus, so lassen sich keine wesentlichen Änderungen der Augerspektren feststellen.

Der Legierungsfilm zeigt hingegen schon im UHV eine hohe Affinität zu Sauerstoff ($p_H \simeq 3 \cdot 10^{-10}$ mbar). Nach dem Aussetzen in Umgebungsluft ist der Sauerstoffpeak um eine Größenordnung angestiegen und hat sich leicht energetisch verschoben. Die Verschiebung wird durch die verschiedenen Oxidationsstufen von Yttrium erklärt (Abschnitt 7.3.1), im UHV ist der Sauerstoff chemisorbiert, in Luft hat sich ein Oxid gebildet. Noch überraschender ist jedoch das Verschwinden der Pd-Linien (Die Struktur bei 270 eV rührt von Kohlenstoffkontaminationen her.). Mit der Oxidation

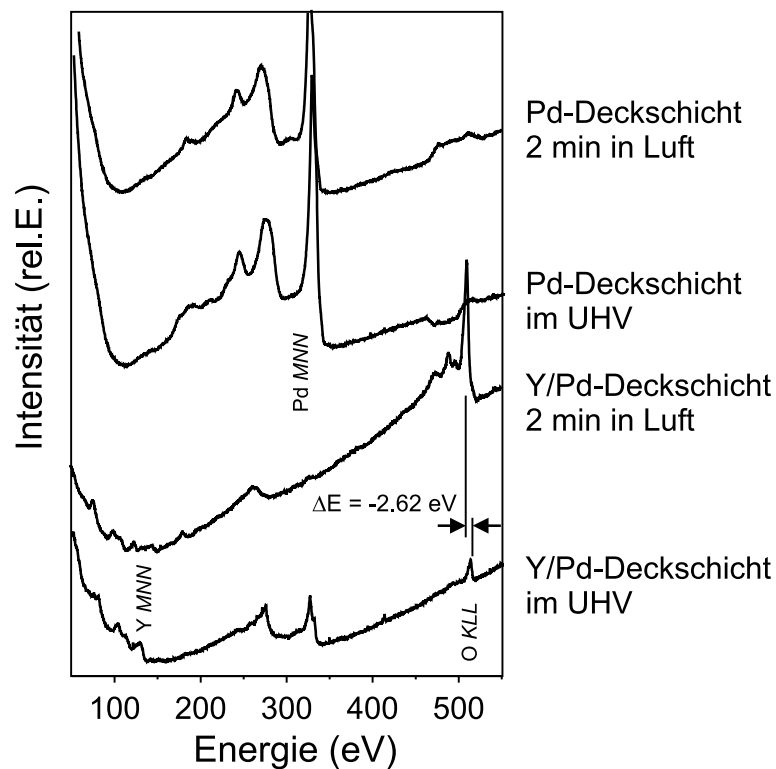


Fig. 7.23: Augerspektren von Y-Filmen, bedeckt mit Pd bei Raumtemperatur (a) und bei einer Substrattemperatur von 300°C (b) vor und nach dem Aussetzen für 2 min an Luft.

wird das Yttrium aus der Legierung 'herausgezogen'. Die treibende Kraft dieses Vorgangs ist die hohe Oxidationsenthalpie von Yttrium ($\Delta H = -1726 \text{ kJ/mol}$ [207], gegenüber der Lösungsenthalpie Y in Pd $\Delta H = -287 \text{ kJ/mol}$, [106])) und der kleinen Oberflächenenergie von Y_2O_3 . Diese sog. selektive Oxidation ist von vielen Legierungen aus Metallen mit unterschiedlicher Elektronegativität bekannt. Prominentes Beispiel ist die verwandte Legierung LaNi_5 [217]. LaNi_5 ist ein technischer Wasserstoffspeicher, dessen Oberfläche unter Normalbedingungen selektiv oxidiert. Auch hier vermindert die Oxidation die Wasserstoffaufnahme, da Oxide die Kinetik der Wasserstoffaufnahme stark herabsetzen.

7.4.4 Möglichkeiten zur Unterdrückung der Grenzflächeninterdiffusion

Die Grenzflächeninterdiffusion verlangsamt im Fall von schaltbaren Spiegeln aus Yttrium nur die Beladungskinetik. Im Fall von schaltbaren Spiegeln aus Europium hingegen führt eine Interdiffusion zu einer vollständigen Oxidation des Europiums nach Lagerung in Umgebungsluft (vergleiche Abschnitt 7.3.2, siehe auch [194]). In Abbildung 7.24 sind die beiden Fälle schematisch skizziert. Das durch das Pd an die Oberfläche gelangte Yttrium wird oxidiert und verdrängt das Pd (letzter Abschnitt). Die Oxidschicht ist stabil (Abschnitt 7.3.1), hemmt jedoch die Wasserstoffaufnahme.

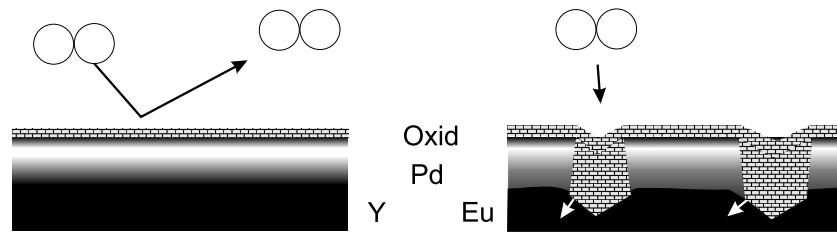


Fig. 7.24: Schematische Vorgänge eines mit Pd bedeckten Yttrium- bzw. Eu-Filmes bei dem Aussetzen an Luft. Pd ist weiß, Y bzw. Eu sind schwarz und das Oxid ist schraffiert gekennzeichnet. Die Interdiffusion ist durch den Farbverlauf angedeutet.

Die Europiumoxidschicht ist nicht stabil, die Oxidierung zieht sich letztendlich durch die gesamte Schicht. In beiden Fällen ist die Interdiffusion die Hauptursache. Daher wurde nach Möglichkeiten gesucht, diese möglichst zu unterbinden. Folgende Ideen wurden untersucht:

- Prozessführung: Wahl einer möglichst niedrigen Substrattemperatur während der Deposition des Palladiums behindert kinetisch die Durchmischung [205].
- Anoxidierung: Ein (stabiler) Oxidfilm auf dem Yttrium verhindert die Interdiffusion. Der Wasserstoff kann von dem Palladium **auf** der Yttriumoxidhaut adsorbiert werden und durch das Oxid hindurch diffundieren [217]. Diese Präparationsart verbessert die Schaltkinetik um einen Faktor 2 [202]. Der Oxidfilm auf Europium ist nicht stabil (s.o.) und kann daher eine Interdiffusion nicht verhindern.
- Wahl eines *Bufferlayers* unter dem Palladium: AlO_x kann auf Yttrium und Lanthan gewachsen werden [216]; auf Europium ist die Präparation schwierig und führte zu keiner Stabilisierung der Eu-Filme [194]. Die *Bufferlayer* Cr und CaF_2 konnten die Interdiffusion von Pd auf Eu nicht verhindern. Als erfolgreichstes Material erwies sich Yttrium zwischen Pd und Eu. Die mit 30 nm Yttrium und 15 nm Palladium bedeckten Eu-Schichten sind über ca. einen Monat stabil.

8. ZUSAMMENFASSUNG

Moderne Materialien berechnen und speichern Daten, schalten Licht, detektieren Gase, speichern Energie und vieles mehr. Um ihr Anwendungspotential zu verbessern, aber auch neue Materialien zu designen, müssen die zugrundeliegenden physikalischen Ursachen bekannt sein. Dazu gehört eine reproduzierbare Herstellung und die genaue Charakterisierung der Systeme.

Das in dieser Arbeit verwendete Herstellungsverfahren ist die Molekularstrahlepitaxie, mit der verschiedenste magneto-optische und optische Funktionsschichten präpariert wurden. Wesentliche Parameter des Schichtwachstums wurden untersucht und auf ihre jeweilige Anwendung hin optimiert. Die Vielzahl der Materialsysteme erlaubt eine Beobachtung von allgemeinen Trends. So konnte die Goldene Regel der Epitaxie exemplarisch bestätigt werden. Eine Abschätzung des Schichtwachstumsverlaufs mittels der phänomenologischen Wachstumstheorie von Bauer führte in den meisten Fällen zu mit dem Experiment übereinstimmenden Ergebnissen. Ausnahmen vom prognostizierten Verlauf liessen sich auf kinetische Effekte oder besondere Grenzflächenwechselwirkungen zurückführen.

Die Möglichkeit einer *in-situ* Charakterisierung der wachsenden Schicht ist der große Vorteil der Molekularstrahlepitaxie gegenüber anderen Epitaxieverfahren. Das Standardverfahren in dieser Arbeit ist RHEED (Beugung hochenergetischer Elektronen unter flachem Beugungswinkel). Mittels RHEED wurde die Kristallinität, Kristallstruktur und Morphologie der Oberflächen untersucht.

Eine weitere wesentliche Eigenschaft einer Schicht ist ihre chemische Zusammensetzung. Dazu wurde das vorhandene UPS-System (ultraviolette Photoelektronenspektroskopie) um eine Elektronenquelle erweitert, so dass die Schichten mittels Augerelektronenspektroskopie (AES) charakterisiert werden konnten. Die AES erlaubt eine qualitative und quantitative Elementanalyse, sie ist unverzichtbar bei der Überprüfung einer Oberfläche auf Verunreinigungen. Die Spektroskopieart wurde am Institut etabliert und kann als Grundlage für zukünftige Charakterisierungen dienen. Die Photonenquelle des UPS-Systems wurde verbessert, zusammen mit Messungen am Synchrotron liefert die Photoelektronenspektroskopie einen tiefen Einblick in die elektronische Struktur von Oberflächen.

Der erste Hauptteil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit den magnetischen und elektronischen Eigenschaften von MnBi, MnPt₃ und CrPt₃ unter besonderer Berücksichtigung des Herstellungsprozesses. Die Materialien werden als potentielle Kandidaten für die Verwendung als magnetische oder magneto-optische Datenspeichermedien behandelt.

Die intermetallische Verbindung MnBi ist schon seit langem als ferromagnetisches

Material mit außergewöhnlichen Eigenschaften, aber auch mit besonderen Schwierigkeiten beim Herstellungsprozess bekannt. Über ein spezielles Schichtwachstumsverfahren wurden MnBi Schichten mit sehr hoher magnetischer Anisotropie und daraus resultierender Koerzitivkraft präpariert. Das Herstellungsverfahren wurde mittels elektronenspektroskopischer Methoden untersucht. Eine Analyse der Oberflächenstruktur und Zusammensetzung ergab sowohl eine temperaturabhängige Morphologie als auch Stöchiometrie. Das Verhältnis von Oberflächen- zu Volumenzusammensetzung als Funktion der Temperatur wurde durch ein thermodynamisches Segregationsmodell beschrieben. Die unterschiedlichen Oberflächenenergien von Mangan und Wismut zusammen mit der kleinen Bildungsenthalpie von MnBi führen zu einer MnBi-Schicht an der Oberfläche, die in Abhängigkeit von der Temperatur mit Mangan angereichert werden kann. Die strukturellen Umformungen könnten einige der besonderen magnetischen Eigenschaften von MnBi erklären. Für den Nachweis eines solchen Zusammenhangs wird eine Untersuchung mit Hilfe von Spin-sensitiven Analysemethoden vorgeschlagen.

In den Legierungen von Übergangsmetallen mit Platin treten vielfältige magnetische Effekte auf, was sie sowohl in der Grundlagenforschung als auch im Anwendungsbereich interessant macht. So zeigen trotz ihres (fast) isoelektronischen Aufbaus MnPt_3 und CrPt_3 unterschiedliche magnetische Anisotropien. Ein solches Verhalten wird auf unterschiedliche Kopplungen zwischen Spin- und Bahnmoment der Elektronen zurückgeführt. Die Beschreibung für itinerante Systeme dieses im Ursprung relativistischen Effektes ist eine in der aktuellen Forschung kontrovers diskutierte Frage. In dieser Arbeit werden die fundamentalen Zusammenhänge durch einen Vergleich von Magnetisierungsdaten und UPS-Messungen untersucht. Das Photoemissionsspektrum von MnPt_3 konnte im Rahmen des Drei-Stufen-Modells analysiert werden. Aus der Messung von Oberflächen unterschiedlicher Mn-Konzentration wurden phänomenologisch die elektronischen Wechselwirkungen der Mn- und Pt-Atome untersucht. Die Abhängigkeit des Magnetismus in $\text{Mn}_x\text{Pt}_{100-x}$ von dem Mn-Gehalt x konnte erfolgreich durch das Stoner-Wolfahrt-Modell erklärt werden. Im Stoner-Wolfahrt-Modell bestimmt die Zustandsdichte am Fermi-niveau die Magnetisierung. Gleichzeitig ist die aus den Photoemissionsspektren abgeleitete elektronische Struktur von der genauen Stöchiometrie abhängig. Die Abhängigkeit - insbesondere die Zustandsdichte bei E_F - kann zufriedenstellend durch ein *rigid band*-Modell beschrieben werden, welches den Zusammenhang zwischen der Zustandsdichte am Fermi-niveau und der Konzentration herstellt und damit ein Hinweis auf den ursächlichen Mechanismus des Magnetismus von MnPt_3 ist.

Der Magnetismus von CrPt_3 zeigt dagegen ein eher untypisches Verhalten: Neben einem großen Spinmoment auf dem Cr existiert ein parallel zum Spinmoment ausgerichtetes Bahnmoment. Eine solche Konstellation der Momente bedeutet die Verletzung der dritten Hundschen Regel, ein relativ seltener Vorfall. Dieser interessante Effekt ist die Ursache einer für die technische Anwendung wichtigen Eigenschaft: Einer großen senkrechten magnetischen Anisotropie bei dünnen Filmen. Aus der Literatur ist bekannt, dass diese Eigenschaft sehr empfindlich auf den jeweiligen Herstellungsprozess reagiert. Daher galt dem Herstellungsprozess der epitaktischen CrPt_3 -Schichten selbst ein Hauptinteresse. Mittels RHEED wurde der komplizierte,

von der Substrattemperatur abhängige Wachstumsverlauf charakterisiert. Das Auftreten von RHEED-Oszillationen belegt die nur atomare Rauigkeit der Oberfläche. Wichtig im Zusammenhang mit dem Magnetismus ist die Abhängigkeit der chemischen Überstruktur von der Substrattemperatur, welche ebenfalls mittels RHEED detektiert wurde. Als ein wesentliches Ergebnis ist festzuhalten, dass Filme mit perfekter Überstruktur nur durch längere Anlasszyklen präpariert werden können. Während des Wachstums hingegen konkurrieren kinetische und thermodynamische Prozesse miteinander. Interessantester Effekt ist die Beobachtung einer ordnungsabhängigen Morphologie. Trotz umfangreicher Wachstumsversuche wurde in epitaktischen CrPt_3 -Filmen nicht die magnetische Anisotropie erreicht, die in polykristallinen CrPt_3 -Filmen gefunden wurde. Empirische Vergleiche von auf verschiedenen Substraten gewachsenen Filmen lassen vermuten, dass ein *clamping* des Films auf dem Substrat und der damit einher gehenden thermischen Verspannung zu einer Verstärkung der magnetischen Anisotropien führt. Um diese Hypothese zu untermauern, wurde eine nachträgliche Verspannung durch Verbiegen des Substrates im Film erzeugt. Die gemessenen Hysteresekurven von verspannten Filmen deuten in der Tat auf eine Verstärkung der magnetischen Anisotropie durch *strain* hin.

Bandstrukturechnungen verknüpfen die preferentielle Ausrichtung der leichten Richtung der Magnetisierung mit der intrinsischen elektronische Struktur, insbesondere führen die Rechnungen die Parallelstellung von Spin- und Bahnmoment auf die anomale Hybridisierung in CrPt_3 zurück. Diese theoretische Aussage wurde mittels Photoemission untermauert. Die Photoemissionspektren (He I-Linie) von Cr/Pt-Legierungen mit unterschiedlicher Zusammensetzung liessen sich im Gegensatz zu den vergleichbaren Messungen an Mn/Pt-Oberflächen nicht durch ein *rigid-band*-Modell beschreiben. Insbesondere die stöchiometrische CrPt_3 -Oberfläche fällt durch relativ breite und verwaschene Spektren aus dem Rahmen. Dies deutet auf eine starke Delokalisierung der Elektronen hin. Aus dem Anstieg der Intensität an der Fermikante mit steigendem Cr-Anteil der Legierung kann phänomenologisch auf eine Konzentration der partiellen Zustandsdichte der Cr-Elektronen bei E_F geschlossen werden. Zur genaueren Untersuchung der partiellen Zustandsdichte wurde die Abhängigkeit der Photoionisationswahrscheinlichkeit von der Photonenenergie benutzt. Diese mittels Photoemission am Synchrotron (BESSY) gewonnenen Ergebnisse bestätigen die phänomenologisch abgeschätzten partiellen Zustandsdichten. Zusätzlich wurden mittels winkelaufgelöster Photoemission *band mappings* aufgenommen. Durch einen Vergleich mit der theoretischen Bandstruktur konnte der Mechanismus der Hybridisierung und der damit einhergehenden Verletzung der dritten Hundschen Regel entschlüsselt werden.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Präparation von schaltbaren Spiegeln. Neben der Wachstumsmode und dem daraus folgenden Schichtaufbau des Schaltmediums Yttrium oder Europium wurden die Grenzfläche zum Substrat und die Grenzfläche zum Vakuum bzw. zur Aktivierungsschicht untersucht.

Mittels RHEED-Analyse konnte eine glatte Volmer-Weber-Mode von Yttrium auf CaF_2 (111) nachgewiesen werden. Die Perfektion der Schicht wird von regelmäßigen Strukturen gestört, sog. *ridges*. Sowohl die Wachstumsstudien mittels RHEED als auch die Untersuchung der Grenzflächenstruktur durch die Augerelektronenspektros-

kopie zeigten die Entstehung und den physikalischen Ursprung der *ridges* von Y (0001) auf $\text{CaF}_2(111)$. Die Bildung von *ridges* wurde nur beim Wachstum von Yttrium auf $\text{CaF}_2(111)$ beobachtet (sie fehlen bei anderen Systemen), was durch die Untersuchungen in dieser Arbeit auf die besondere Grenzflächenreaktion zurückgeführt werden konnte. Diese beruht auf dem großen Elektronegativitätsunterschied von Schicht und Substrat. Die Interdiffusion an der Grenzfläche führt durch eine Einlagerung von Fluor zu einer Gitterverzerrung des Films. Diese wird ab einer kritischen Schichtdicke über Versetzungen abgebaut, die sich entlang von speziellen Gleitebenen im Kristall bewegen. Die kritische Schichtdicke konnte in Abhängigkeit von Wachstumsparametern mittels RHEED bestimmt werden. Die kristalline Orientierung der Versetzungen wird sowohl in den RHEED-Aufnahmen als auch in den AFM-Bildern wiedergefunden.

Neben der Grenzfläche zum Substrat bestimmt die Grenzfläche zur Aktivierungsschicht bzw. zur Umgebung die Funktionalität bzw. Stabilität des schaltbaren Spiegels. Daher wurde die Oxidation der Oberflächen mittels der Augerelektronenspektroskopie untersucht. Aus der Oxidationskinetik, unterstützt durch RHEED-Analysen, lässt sich auf ein amorphes, aber glattes Oxid-Wachstum schließen. Auf diese Weise wird die reaktive Oberfläche deaktiviert, und damit sowohl eine schnelle Oxidation des gesamten Films als auch eine Interdiffusion mit einer etwaigen Pd-Deckschicht verhindert. Die im UHV oxidierte Eu-Oberfläche dagegen ist nicht stabil. Die Untersuchung der Oxidationsschritte mittels der Photoelektronenspektroskopie ergab ein kompliziertes Wechselspiel zwischen den unterschiedlichen Wertigkeiten des Europiums. Das zweiwertige Europium ist nur an der Oberfläche stabiler als das dreiwertige, im Volumen wird eher der dreiwertige Zustand angenommen. Dies beschleunigt eine Oxidation.

Die künstlich oder durch Lagerung an Luft natürlich deaktivierte Schicht nimmt keinen Wasserstoff auf. Daher muss der Film zum Schutz vor weiterer Oxidation bzw. zur Wasserstoffabsorption mit einer Pd-Aktivierungsschicht bedeckt werden. Durch umfangreiche Struktur- und Photoemissionsuntersuchungen wurde die elektronische und kristalline Struktur der Pd-Schicht ermittelt und für die Anwendung als katalytische Deckschicht für schaltbare Spiegel hin optimiert. Es zeigte sich, dass eine Interdiffusion zwischen Pd- und Y-Schicht die Schaltkinetik drastisch herabsetzt, bei einer Interdiffusion von Pd/Eu-Filmen ist der Film nicht mehr ausreichend gegen Oxidation geschützt. Mittels AES- und RHEED-Untersuchungen konnte eine Legierungsbildung an der Oberfläche des Films nachgewiesen werden. Die Oberfläche wird nach dem Aussetzen an Luft selektiv oxidiert und vermindert damit die Absorptionseigenschaften bzw. die Schutzfunktion des Palladiums.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die direkte Kopplung von Materialherstellung und -untersuchung durch die Molekularstrahlepitaxie und *in-situ*-Charakterisierung eine gute Methode ist, die physikalischen Mechanismen in der Materialforschung zu untersuchen. Jedoch zeigt es sich, dass hinter jeder noch so genauen Charakterisierung eines physikalischen Systems neue Fragestellungen auftreten, die wiederum zu unerwarteten Ergebnissen führen können.

9. ANHANG

9.1 Experimentelle Aspekte zur RHEED-Charakterisierung

Die RHEED-Messungen werden mit Hilfe einer Staib-Elektronenkanone mit einer Elektronenenergie zwischen 5 und 35 keV und als Detektor einem VTS Phosphor-Leuchtschirm durchgeführt. Die Geometrie des Aufbau läßt sich aus der Figur 4.4 entnehmen. Der Schirm kann mit Hilfe einer CCD-Kamera abfotografiert werden. Die Aufnahmen werden über Computer ausgewertet. Die *eescan* Software ermöglicht die Digitalisierung der Bilder, kann zur zeitaufgelösten Messung von Reflex-Intensitäten und zum Auslesen von Linienprofilen verwendet werden. Aus dem Abstand der Reflexe lassen sich die Netzebenenabstände berechnen, die Kalibrierung des Systems wird mit Hilfe eines bekannten Substrats (GaAs) oder an der Startoberfläche vor dem Wachstum durchgeführt.

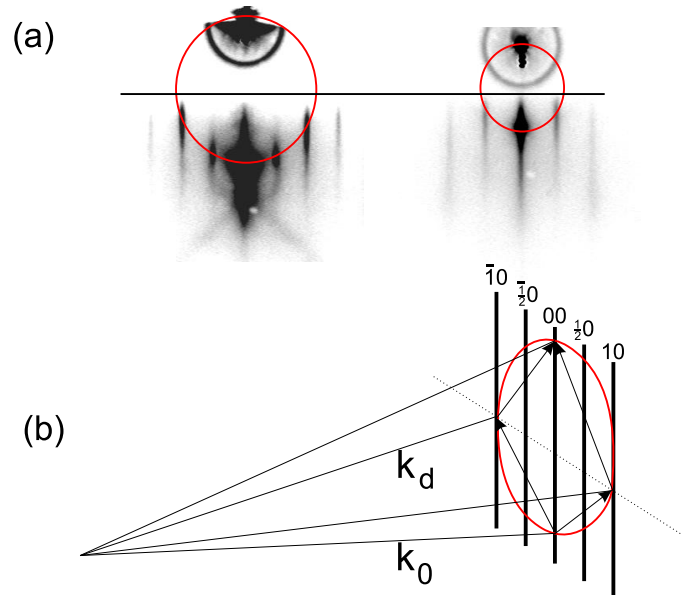


Fig. 9.1: (a) RHEED-Aufnahmen einer CrPt₃ (111) Oberfläche unter zwei verschiedenen Resonanzbedingungen: links optimiert auf den Fundamentalreflex (10), rechts auf den Überstrukturreflex ($\frac{1}{2}0$). (b) Ewaldkonstruktion der (10)-Resonanzbedingung. k_0 , k_d ist der direkte bzw. gebeugte k-Vektor.

Wichtig bei der Interpretation von RHEED-Intensitäten ist deren Abhängigkeit von der geometrischen Anordnung: Durch den streifenden Einfall der Elektronen

verändert sich bei Änderung des Glanzwinkels die Beugungsbedingung und damit die Intensität der Reflexe. Abbildung 9.1 (a) zeigt die RHEED-Aufnahmen einer CrPt_3 (111) Oberfläche unter zwei verschiedenen Glanzwinkeln. Das Verhältnis der Intensität vom Überstruktur- zum Fundamentalreflex kann zur Ermittlung der Oberflächenordnung genutzt werden; die Abbildung illustriert jedoch deutlich, dass dieses Verhältnis auch von der experimentellen RHEED-Geometrie abhängt (die nicht immer unabhängig eingestellt werden kann). Die Begründung ist in der Überlagerung verschiedener Beugungsbedingungen zu suchen (sog. Resonanzbedingung, siehe Abbildung 9.1 (b)). In der Praxis behilft man sich bei Intensitätsmessungen mit relativen Änderungen. Umgekehrt lässt sich über die Einstellung des Glanzwinkels die Beugungsintensität des relevanten Reflexes optimieren (*in-phase*- bzw. *out-phase*-Bedingung). Die Interferenzbedingung bestimmt darüberhinaus die 'Phase' bei RHEED-Oszillationen (s.o.).

Bei der Interpretation von aus RHEED-Studien erstellten Oberflächenmorphologien muss die Größenskala berücksichtigt werden, auf der RHEED empfindlich ist. Dies ist eine Folge der Kohärenzlänge und -breite des Elektronenstrahls. Ersterer wird durch die endliche Monochromasie des Elektronenstrahls verursacht. Die Verbreiterung der Wellenlänge ist eine Folge der statistisch mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten aus der Kathode emittierten Elektronen (thermische Verbreiterung). Die Kohärenzbreite ist eine Folge der Divergenz des Elektronenstrahls (wird durch die Elektronenoptik der Kanone bestimmt). Eine Abschätzung [29] ergibt für die kohärent bestrahlte Fläche ein Rechteck mit einer Breite von 50 nm und einer Länge von 900 nm, d.h. einkristalline, aber optisch sichtbare Inseln interpretiert RHEED als glatte 2D-Oberfläche. Eine wichtige Fehlergröße ist die Messunsicherheit bei der Bestimmung der Netzebenenabstände. Sie wird durch den geometrischen Aufbau, die Monochromasie des Elektronenstrahls und die CCD-Kameraauflösung determiniert und kann auf ca. 1% abgeschätzt werden [68, 29].

9.2 Experimentelle Aspekte der Elektronenspektroskopie

Die Photoemissions- und Augerelektronenspektroskopie wurden beide in der Analysekanne (Basisdruck $1 \cdot 10^{-10}$ mbar) durchgeführt. Zur Erzeugung eines Primärelektronenstrahls für die AES wurde eine VG 100 Elektronenkanone mit einer Energie von 5 keV verwendet. Die Photonenquelle für UPS ist eine differentiell gepumpte He-Gasentladungslampe. Diese erzeugt hauptsächlich die Resonanzlinien $\text{He I}\alpha = 21.2$ eV (Übergang $1s2p \rightarrow 1s^2$) und $\text{He II}\alpha = 40.8$ eV (Übergang $2p \rightarrow 2s$). An der He II-Linie sind zwei angeregte Zustände beteiligt. Diese hat nur eine kleine Intensität, da der angeregte Zustand auch strahlungslos durch Stöße mit anderen Atomen abgebaut werden kann. Die Gasentladung findet bei einem He-Gasdruck von einigen mbar statt. Durch die Verwendung verschiedener Entladungsdrücke kann das Intensitätsverhältnis der beiden Linien verändert werden (Gasdichte bestimmt die Wahrscheinlichkeit von Stößen). Durch die Verwendung von zwei Pumpstufen (Dreh-schieberpumpe und Turbopumpe) wird der He-Partialdruck in der Analysekanne auf minimal $1 \cdot 10^{-8}$ mbar vermindert. Aufgrund des kleinen Haftkoeffizienten von

He wirkt sich dieser Druck nicht negativ während der Messung aus.¹ Die Halbwertsbreite der He-Linien ist kleiner als 10 meV [54].

Die aus der Oberfläche emittierten Elektronen wurden mit Hilfe eines hemispherischen Analysators mit einem Durchschnittsradius von 97 mm (Fa. Specs) winkel- und energieaufgelöst detektiert. Die übliche Auflösung im CAE-Modus (s.u.) liegt bei ca. 100 meV (höchste Auflösung 25 meV), die höchste Winkelauflösung bei $\pm 2.5^\circ$ [55]. Die Messungen wurden - wenn nicht anders erwähnt - bei Raumtemperatur durchgeführt. Abbildung 9.2 zeigt eine Schemazeichnung des Specs EA10 Elektro-

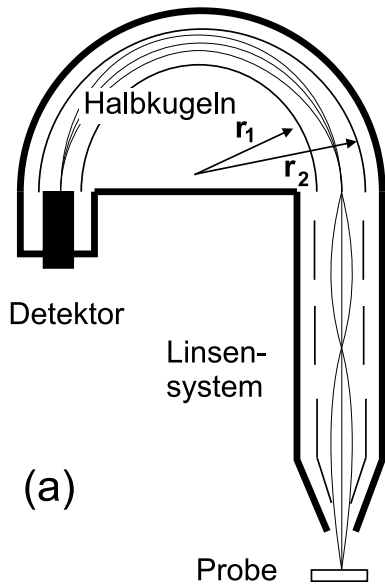


Fig. 9.2: (a) Schematischer Aufbau eines hemispherischen Elektronenanalysators. (b) Fotografie des Specs Analysators EA10.

nenanalysators. Er besteht aus dem eigentlichen Halbkugelanalysator mit Elektronenvervielfacher und einem elektrostatischem Linsensystem. Der Halbkugelanalysator enthält zwei graphitisierte Metallhalbkugeln mit einem Radius von $r_1 = 80$ und $r_2 = 114$ mm. Die Spannung zwischen den Metallhalbkugeln bestimmt die Passenergie. Das Radienverhältnis und die Ein- und Austrittsspaltbreiten definieren bei einer Passenergie von 1 eV die maximale Auflösung von 25 meV. Das Linsensystem kann in zwei Teile geteilt werden: Die Eintrittslinsen bestimmen den Akzeptanzwinkel und die räumliche Auflösung des Analysators. Die zweite Stufe vermindert die Energie der Photoelektronen um einen einstellbaren Wert. Diese Konfiguration ermöglicht es, den Analysator im *constant analyzer energy* (CAE) oder im *constant retarding ratio* (CRR) Messmodus zu betreiben. Im CAE-Modus wird die Passenergie konstant gehalten und die kinetische Energie der Elektronen durch das Linsensystem verändert und so ein Spektrum durchfahren. Hauptvorteil des CAE-Modus ist seine konstante Energieauflösung: $\Delta E_{CAE}(E_{kin}) = \text{const.}$ Der Transmissionsfaktor des Analysators nimmt mit der kinetischen Energie jedoch stark ab: $T_{CAE}(E_{kin}) \propto E_{kin}^{-1}$ [55, 56]. Dies kann zu Problemen bei der Messung eines weiten Energiebereichs führen, z.B. in der AES. Hier wird üblicherweise der CRR-Modus aufgrund des gleichmäßigeren Trans-

¹ Problematisch sind die Verunreinigungen im He. Diese werden durch die Verwendung von hochreinem Gas (6N) und ausgeheizten Edelstahlleitungen minimiert.

missionsfaktors benutzt: $T_{CRR}(E_{kin}) \propto E_{kin}$. Im CRR-Modus wird die Spannung zwischen den Halbkugeln verändert, um die Energie der Elektronen zu selektieren. Dies ergibt jedoch eine nicht mehr konstante Energieauflösung: $\Delta E_{CRR}(E_{kin}) \propto E_{kin}$ [55, 56].

Zusätzliche Experimente wurden mit Hilfe von Synchrotronstrahlung bei BESSY II (Berliner Elektronenspeicherring und Synchrotron, Berlin Adlershof) an der *beamline* U125/1PGM (= Undulator mit 125 mm Magnetspaltabstand und einem *plane grating monochromator* an der Abzweigung 1) durchgeführt. Die *beamline* erzeugt linear polarisiertes Licht mit hoher Brillanz zwischen 25 und 250 eV. Die spektrale Auflösung des Monochromators lag bei 10 meV. Der benutzte Elektronenanalysator ist ähnlich dem oben beschriebenen mit einer etwas besseren Energie- und Winkelauflösung von 40 meV bzw. 2°. Der mit flüssigem He gekühlte Manipulator mit Strahlungsheizung macht Messungen bei Temperaturen zwischen 20 K bis 600 K möglich.

9.3 Datensammlung AES

Prinzipiell liegen alle Linien für die Augerelektronenspektroskopie tabelliert vor [52, 53], zum qualitativen Vergleich reicht ein Vergleich von Referenzwerten und experimentell ermittelten Linien. Als gute Referenzquelle hat sich auch die Internetseite <http://www.lasurface.com> herausgestellt. Form und Intensität der Spektren sind jedoch von vielfältigen Bedingungen abhängig, z.B. den Spektrometereinstellungen, der Streugeometrie, Schichtpräparation etc. Darüberhinaus hängt die genaue kinetische Energie der Linien von der Austrittsarbeit der Oberfläche und des Spektrometers ab. Daher sind hier als 'Institutsreferenz' die Spektren zur Standardcharakterisierung dargestellt.

Die wichtigsten Parameter sind:

- Spektrometer EA10+, CCR-Modus, $\Delta E/E = 10^{-3}$, Elektronenemissionswinkel zur Filmmormalen 45°, Austrittsarbeit des Analysators $W = 2$ eV
- Elektronenkanone VG 100, $E_p = 5$ keV, $I_p = 50$ μ A, Eintrittswinkel zur Filmmormalen 45°

Die Spektren sind nicht normiert aufgetragen. Die absolute Intensität hängt von vielen Parametern ab, ist aber bei gleichen Einstellungen ein Charakteristikum eines Materials.

In der Tabelle 9.1 sind die wichtigsten Linien zusammengetragen. Die *peak*-Positionen sind aus den negativen Maxima der nach der Energie differenzierten Spektren ermittelt (klassische Methode).

Materialsystem	kinetische Energie (eV)	Linie	Referenzwert (eV)
Cr/Pt	(46+49)	Pt NVV	46
	35	Cr MVV	36
	69	Pt NVV	68
	491	Cr L ₃ M ₂₃ M ₂₃	489
	531	Cr L ₃ M ₂₃ M ₄₅	529
	573	Cr L ₃ M ₄₅ M ₄₅	571
Mn/Pt	41	Mn MVV (+Pt?)	40
	64	Pt NVV	68
	537	Mn L ₃ M ₂₃ M ₂₃	542
	584	Mn L ₃ M ₂₃ M ₄₅	589
	630	Mn L ₃ M ₄₅ M ₄₅	636
Mn/Bi	45	Mn MVV	40
	(101+106)	Bi NVV	102
	543	Mn L ₃ M ₂₃ M ₂₃	542
	591	Mn L ₃ M ₂₃ M ₄₅	589
	636	Mn L ₃ M ₄₅ M ₄₅	636
Y	79	Y M ₄₅ N ₁ N ₂₃	76
	(101+110)	Y M ₄₅ N ₂₃ N ₂₃	101
	129	Y M ₄₅ N ₂₃ N ₄₅	131
	655	F KL ₂₃ L ₂₃	655
Pd	47	Pd MVV	46
	247	Pd M ₄₅ VV	246
	282	Pd M ₄₅ VV	281
	(328+333)	Pd M ₄₅ N ₂₃ V	328
Eu/O	106	Eu NVV	107
	125	Eu NVV	126
	139	Eu NVV	138
	513	O KLL	510
	857	Eu M ₄₅ N ₄₅ N ₄₅	860
	987	Eu M ₄₅ N ₄₅ N ₆	988

Tab. 9.1: Referenztabelle für Augerlinien, Referenzwerte aus [52, 53].

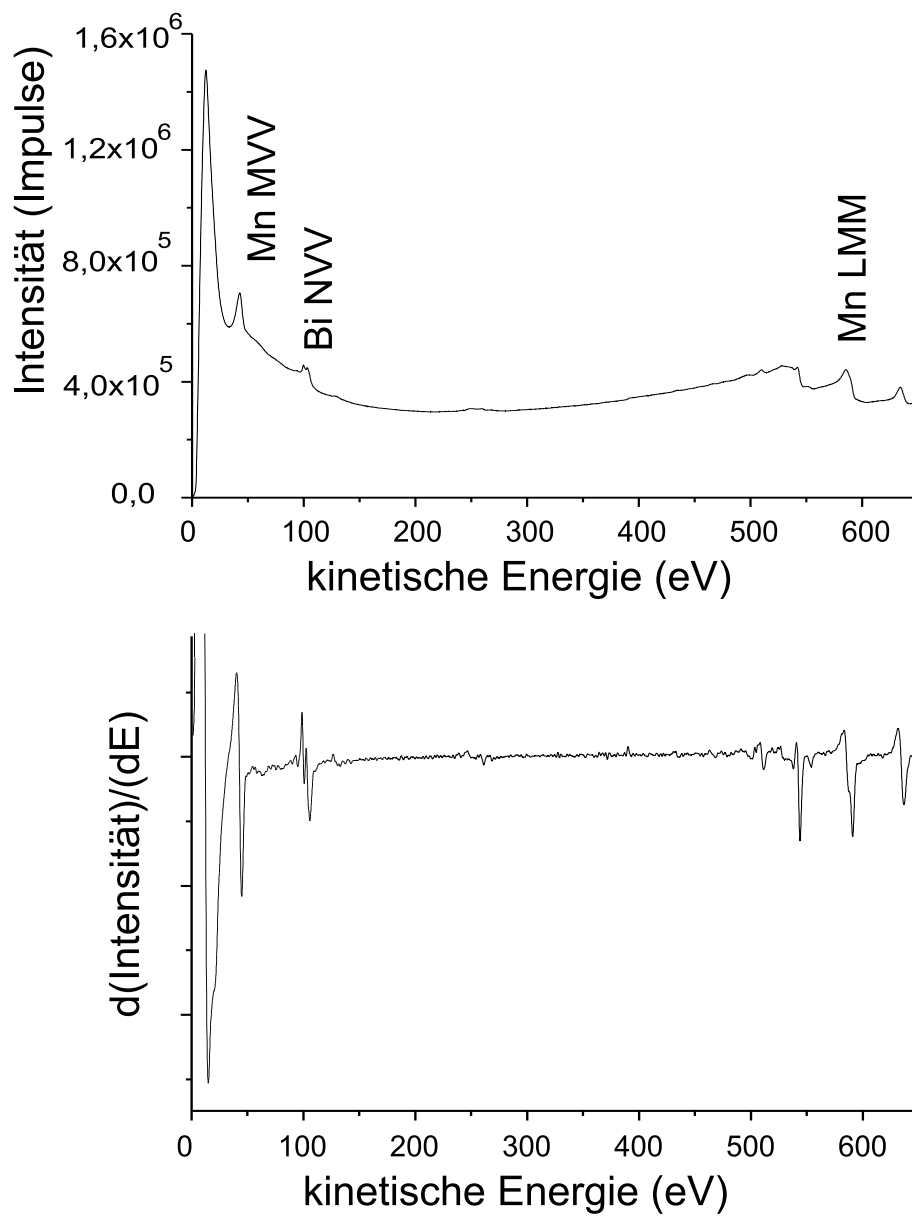


Fig. 9.3: Augerelektronenspektrum von MnBi auf BaF₂(111).

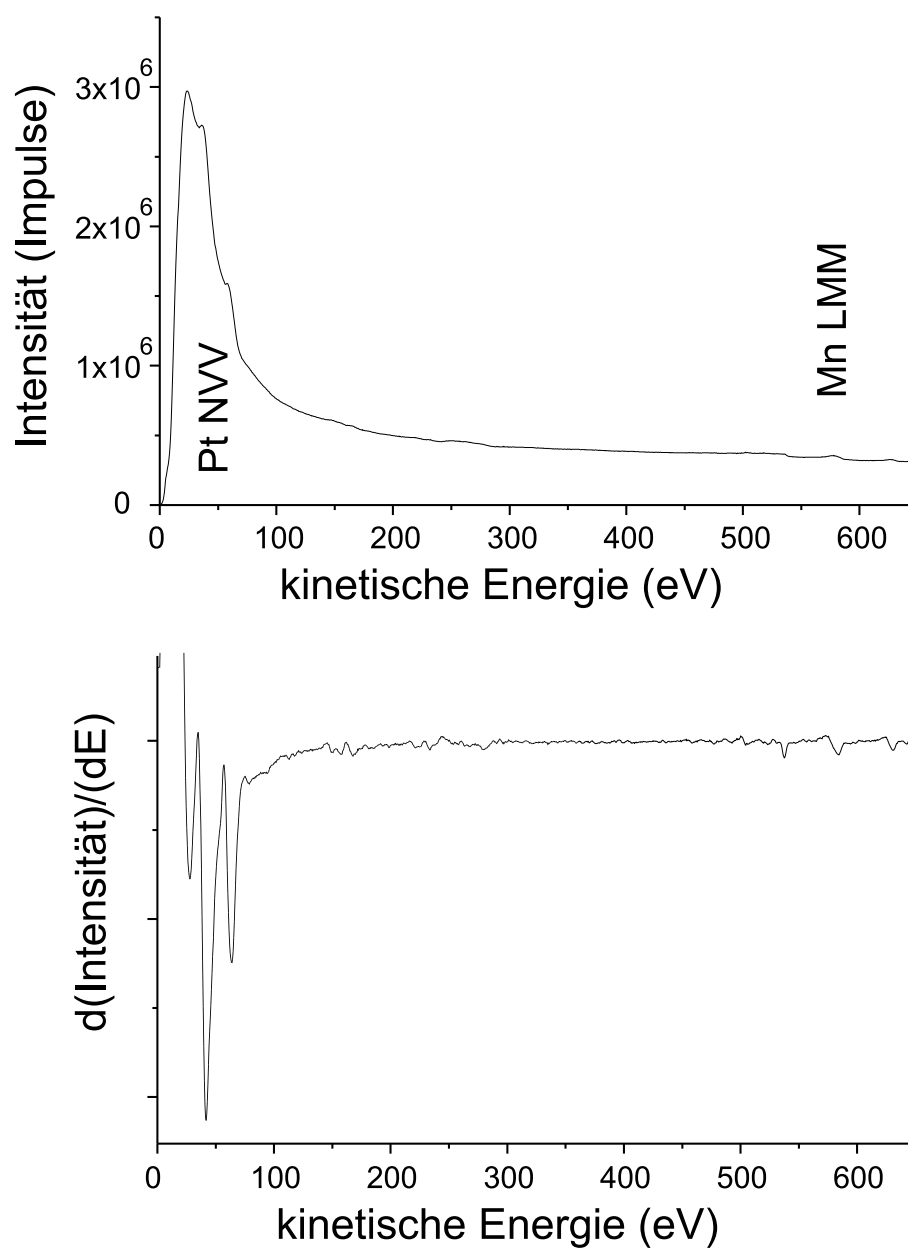


Fig. 9.4: Augerelektronenspektrum von MnPt_3 auf $\text{SrTiO}_3(111)$.

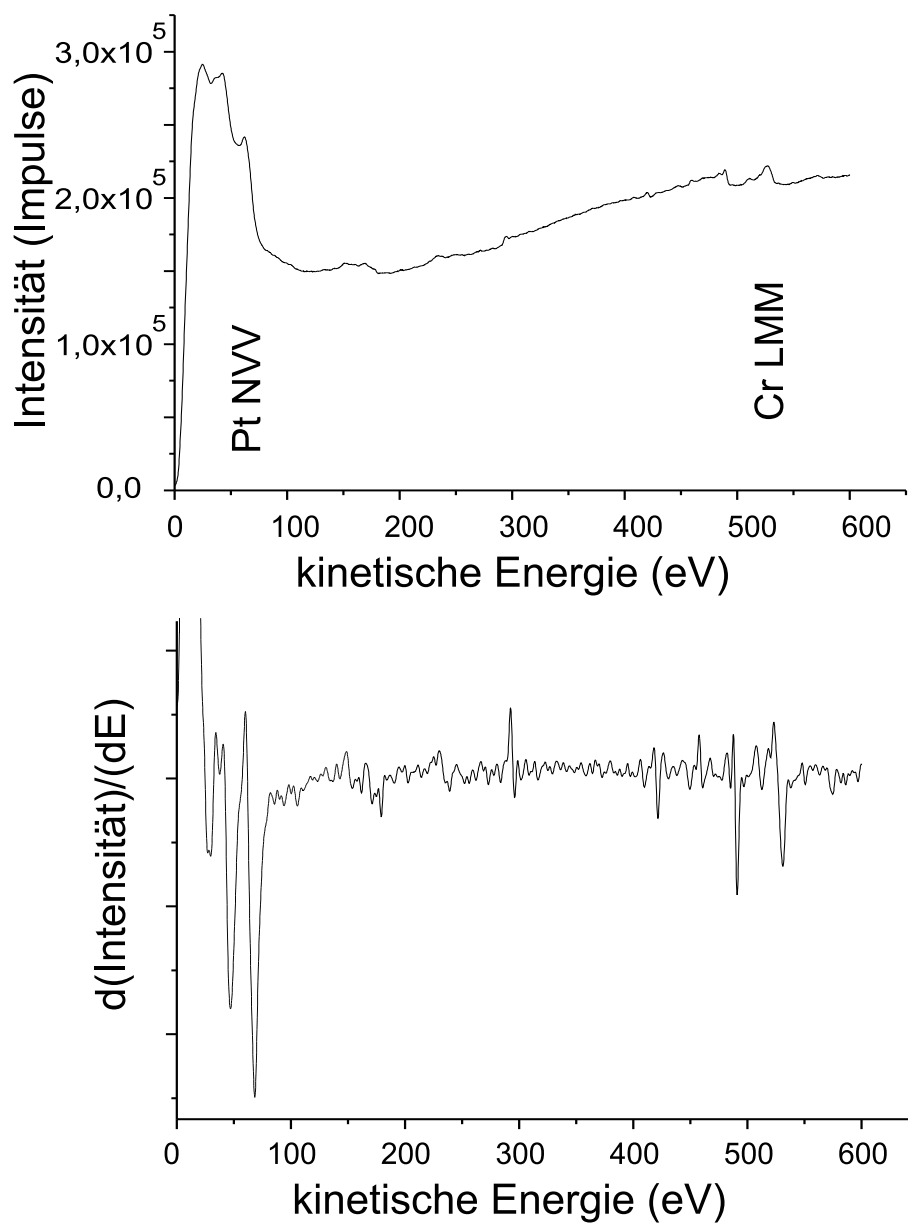


Fig. 9.5: Augerelektronenspektrum von CrPt_3 auf $\text{SrTiO}_3(111)$.

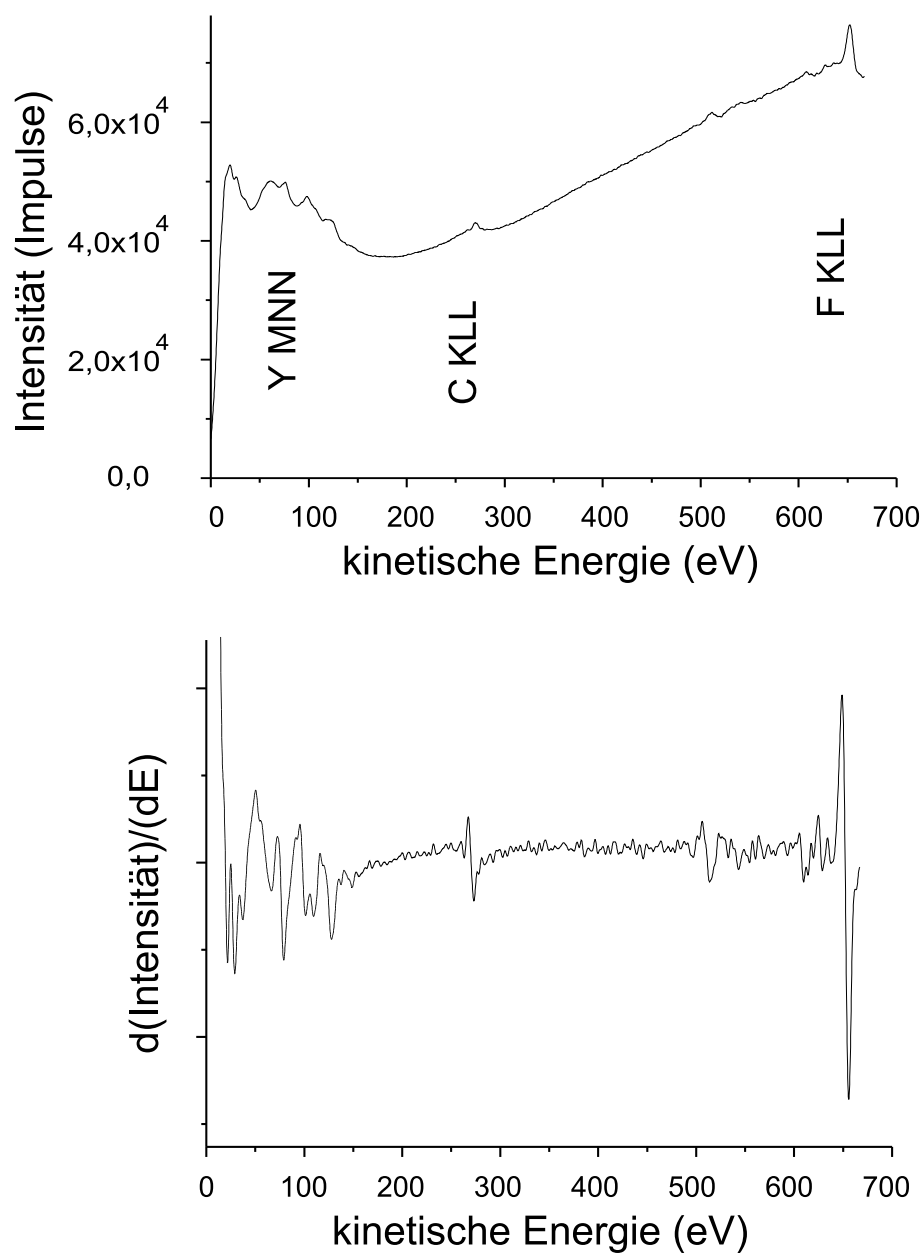


Fig. 9.6: Augerelektronenspektrum von Yttrium auf $\text{CaF}_2(111)$.

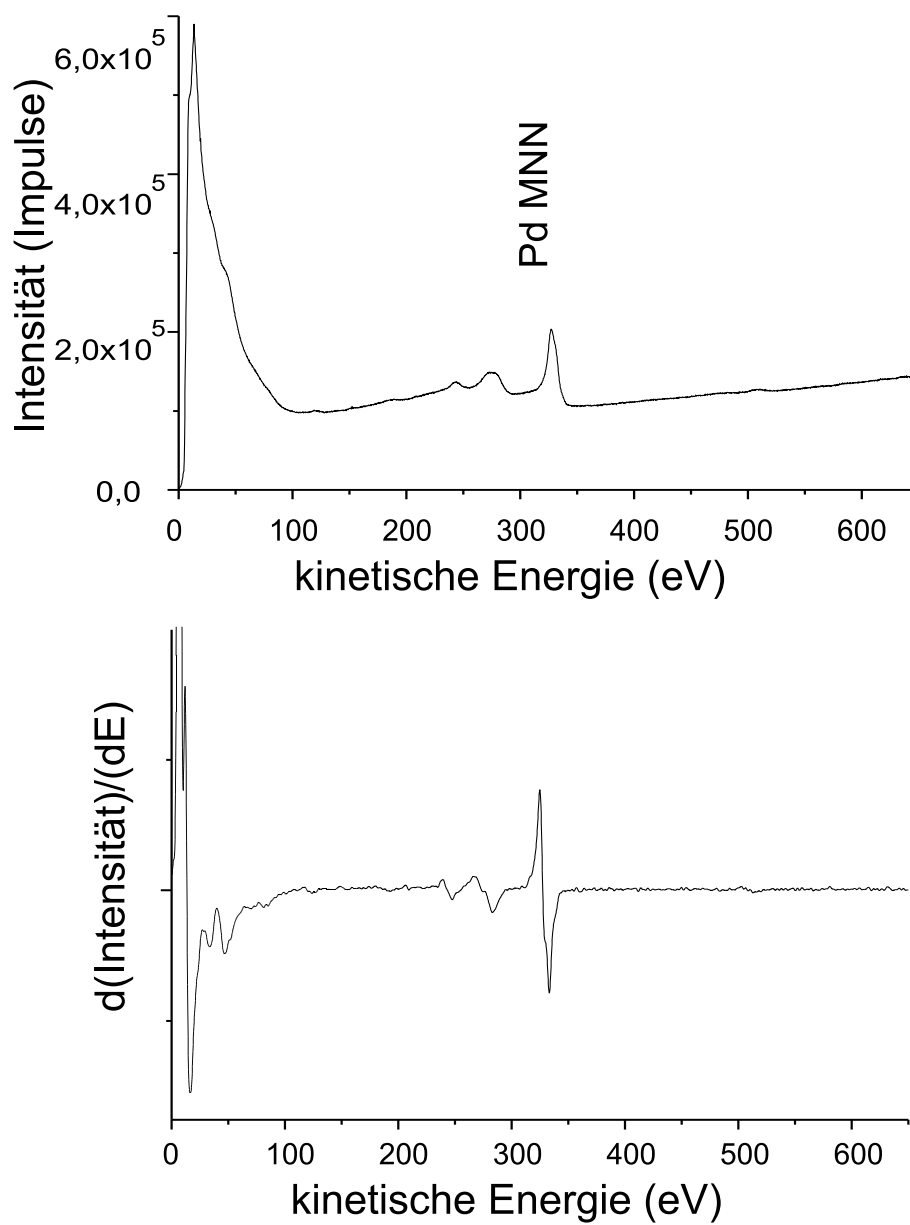


Fig. 9.7: Augerelektronenspektrum von Palladium auf auf Y/CaF₂(111).

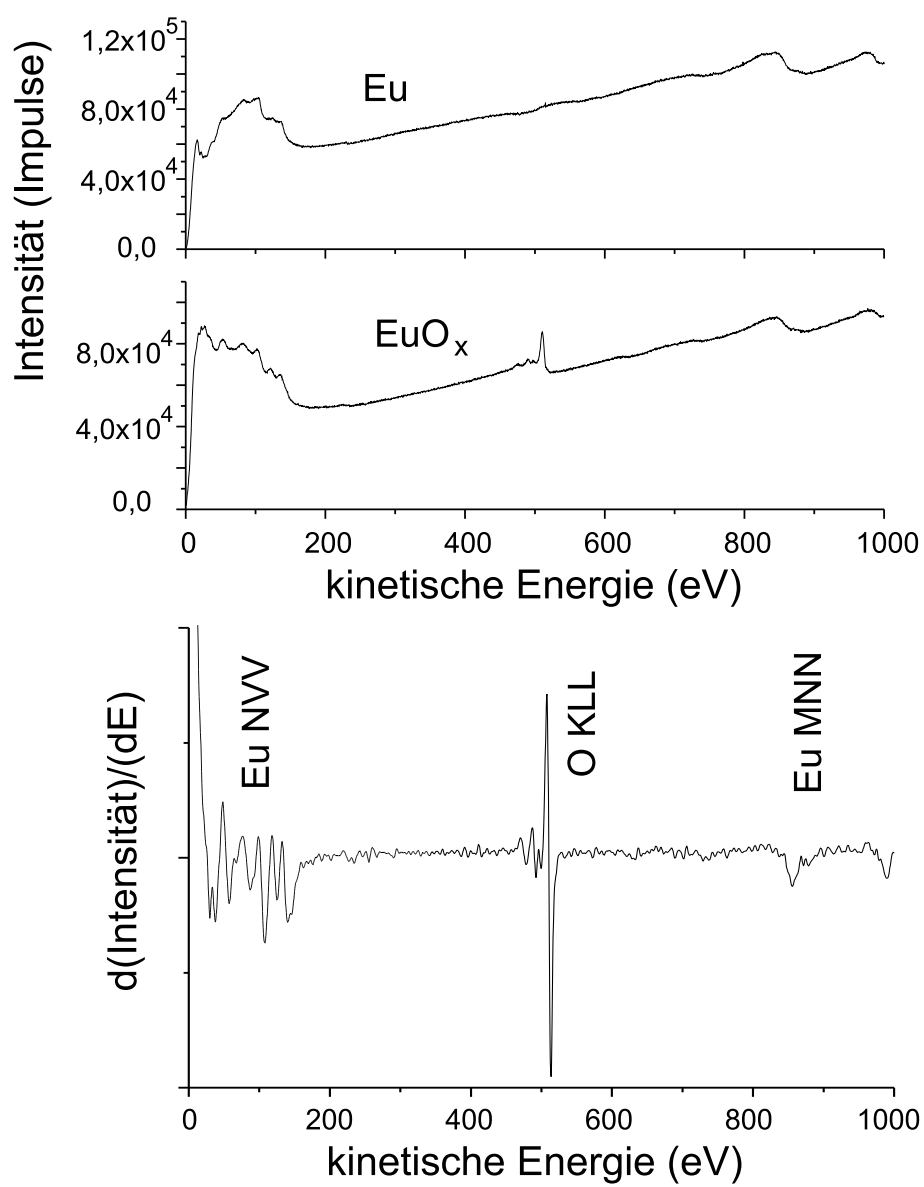


Fig. 9.8: Augerelektronenspektren von Eu und EuO auf $\text{CaF}_2(111)$.

9.4 Kalibriervorschrift für die quantitative AES-Analyse

Die Kalibriervorschrift beruht auf folgenden Vereinfachungen: Die Intensität I eines Augerprozess sei proportional zur Konzentration C_i des Elementes i :

$$I = S_i^* \cdot C_i \quad \Rightarrow \quad C_i = \frac{I_i/S_i^*}{\sum_i I_i/S_i^*}$$

Die Proportionalitätskonstante wird auch Sensitivitätsfaktor S_i^* des Elements i genannt. Diese liegen tabelliert vor, jedoch sind sie u.a. von den experimentellen Bedingungen abhängig (z.B. vom Spektrometertyp), so dass sie nicht zuverlässig verwendet werden können. Daher soll hier am Beispiel von Cr/Pt-Legierungen die Kalibriervorschrift gezeigt werden. Es ist:

$$C_{Cr} = \left(1 + S \cdot \frac{I_{Pt}}{I_{Cr}}\right)^{-1} \quad \text{und} \quad C_{Pt} = 1 - C_{Cr} \quad \text{mit} \quad S = \frac{S_{Cr}^*}{S_{Pt}^*}$$

Zur Bestimmung des relativen Sensitivitätsfaktors S werden Legierungen mit verschiedener Zusammensetzung gewachsen und die Augerintensitäten der jeweiligen Linien gegeneinander aufgetragen. Dies ist in Abbildung 9.9 dargestellt. Nimmt man einen linearen Zusammenhang zwischen Intensität und Zusammensetzung an (was zumindest für den Pt-reichen Bereich in 9.9 zufriedenstellend passt), so gilt:

$$I_{Cr} = S_{Cr}^* - I_{Pt} \cdot \frac{S_{Cr}^*}{S_{Pt}^*}. \quad (9.1)$$

Das heißt, dass die Steigung der Funktion $I_{Cr}(I_{Pt})$ (die gerade Linie in Abbildung

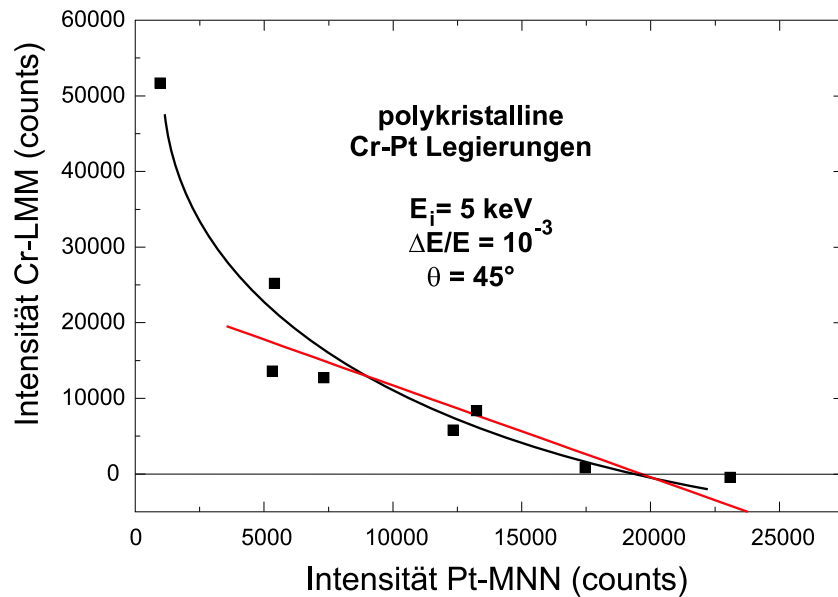


Fig. 9.9: AES-Intensitätsmessungen von $Pt_{1-x}Cr_x$ -Oberflächen als eine Funktion des Chromanteils $x = C_{Cr}$.

9.9) den gesuchten relativen Sensitivitätsfaktor S ergibt. Mit Hilfe dieses Sensitivitätsfaktors lässt sich das Verhältnis der beiden Inhaltsstoffe auf ca. 5 at.% genau bestimmen.

Die Abweichung von einer linearen Funktion ist ein Hinweis für Segregationseffekte der Legierung. Segregation führt zur Anreicherung eines Elements an der Oberfläche der Legierung [65]. Da AES eine sehr oberflächenempfindliche Analysemethode ist (Informationstiefe ca. 10...100 Å), wird die an der Oberfläche vorliegende, sich vom Volumenmaterial unterscheidende Zusammensetzung gemessen. Damit ist ein linearer Zusammenhang zwischen (Volumen-) Zusammensetzung und Intensität nicht mehr gegeben. Genauere Messungen zu Segregationsverhalten lassen sich mittels winkelabhängiger Augermessungen durchführen (Ausnutzung von Gleichung (3.18), vergl. [53]), da sich die senkrecht zur Oberfläche gemessene Informationstiefe bei Verwendung eines von der Senkrechten abweichenden Emissionswinkels verringert.

9.5 Experimentelle Bestimmung der Anisotropiekonstanten

Die experimentelle Bestimmung der Anisotropiekonstanten ist aufgrund unterschiedlich gebräuchlicher Systeme (SI bzw. cgs) und technischer Probleme in der Literatur unterschiedlich, daher ist die Vorgehensweise in dieser Arbeit in Abbildung 9.10 definiert. Die gemessene Hysteresekurve wird entsprechend Abbildung 9.10 vereinfacht.

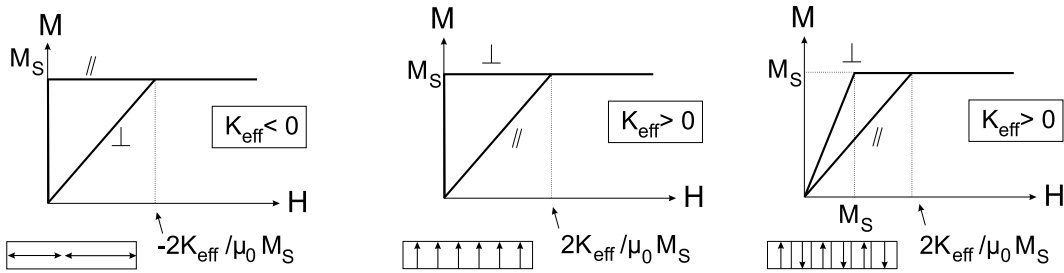


Fig. 9.10: Bestimmung der Anisotropiekonstanten aus Magnetisierungsmessungen bei dünnen Filmen [2].

Aus der idealisierten Hysteresekurve wird das Anisotropiefeld $H_A = 2K_{\text{eff}}/(\mu_0 M_S)$ abgelesen und damit die effektive Anisotropie berechnet [2]. In K_{eff} sind 'technische' Anisotropien wie die Formanisotropie enthalten.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Zeller, *Bandmagnetismus*, in: Rainer Hoelzle (Editor), *Magnetische Schichtsysteme in Forschung und Anwendung: Vorlesungsmanuskripte des 30. IFF-Ferienkurses*, Juelich, 1999.
- [2] J. A. C. Bland and B. Heinrich, *Ultrathin Magnetic Structures I*, Springer Verlag Berlin, 1994.
- [3] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **136**, A1113 (1965)
- [4] A. K. Rajagopal, J. Phys. C **11**, L943 (1978).
- [5] A. H. MacDonald and S. H. Vosco, J. Phys. C **12**, 2977 (1978).
- [6] M. V. Ramana and A. K. Rajagopal, J. Phys. C **14**, 4291 (1981).
- [7] D. Zur, pers. Mitteilungen, SPR-KKR-Bandstrukturechnungen (2002), Literatur zum benutzten Code: H. Ebert, *Fully relativistic band structure calculations for magnetic solids - Formalism and Application*, in *Electronic structure and Physical Properties of Solids*, editor: H. Dreysse, Lectur notes in Physics, vol. 535, 191, Springer Verlag Berlin, 1999.
- [8] Siehe z.B.: A. Edmonds, *Angular Momentum in Quantum Mechanics*, Princeton University Press, Princeton, 1974.
- [9] R. Griessen, *The physics of hydrogen in metals*, Tutorial, Texel (2000).
- [10] I. Galanakis, P. M. Oppeneer, P. Ravindran, L. Nordström, P. James, M. Alouni, H. Dreysse, and O. Eriksson, Phys. Rev. B **63**, 1724045 (2001).
- [11] M. C. Desjonqueres and D. Spanjaard, *Concepts in Surface Physics*, Springer Verlag, Berlin 1993.
- [12] F. Gebhard *et al.*, *Quasiteilchendispersion in Nickel: Fortschritte bei Experiment und Theorie* Hauptvortrag DPG 2002, Verhandl. DPG (VI) **36**, 630 (2002).
- [13] W. Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik*, Bd. 5, Teil 2 und Bd. 7, Springer Verlag, Berlin, 2000.
- [14] V. A. Gubanov, A. I. Lichtenstein, and A. V. Postnikov, *Magnetism and the Electronic Structure of Crystals*, Springer Verlag, Berlin, 1992.

-
- [15] G. Zwicknagel, persönliche Mitteilungen (2002).
- [16] A. P. Sutton, *Elektronische Struktur in Materialien*, VCH, Weinheim 1996.
- [17] J. C. Slater and G. F. Koster, Phys. Rev. **94**, 1498 (1954).
- [18] D. A. Papaconstantopoulos, *Handbook of the band structure of elemental solids*, Plenum, New York 1986.
- [19] W. A. Harrison, *Electronic structure and the properties of solids: the physics of the chemical bond*, Freeman, San Francisco, 1980.
- [20] F. J. Himpsel, Applied Optics **19**, 3964 (1980).
- [21] O. N. Mryasov and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **64**, 233111 (2001).
- [22] S. Gallego, C. Ocal, M. C. Munoz, and F. Soria, Phys. Rev. B **56**, 12139 (1997).
- [23] M. A. Herman and H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy*, Springer Verlag, Berlin, 1996.
- [24] M. Henzler und W. Göpel, Oberflächenphysik des Festkörpers, Teubner Verlag, Stuttgart, 1991.
- [25] W. Braun, *Reflection high-energy electron diffraction studies of semiconductor interfaces during molecular beam epitaxy growth*, Dissertation, Humboldt Universität, Berlin 1996.
- [26] siehe z.B. W. Nolting, *Grundkurs: Theoretische Physik, Bd. 5, Teil 2*, Verlag Zimmermann-Neufang, Ulmen 1995.
- [27] U. Korte and G. Meyer-Ehmsen, Surf. Sci. **298**, 299 (1993).
- [28] I. Hernandez-Calderon and H. Höchst, Phys. Rev. B **27**, 4961 (1983).
- [29] C. Giftge, *Reflexionselektronenbeugung an II-VI Halbleitern*, Dissertation, Braunschweig 1995.
- [30] S. W. Bonham and C.P. Flynn, Phys. Rev. B **57**, 4099 (1998).
- [31] B. A. Joyce, J. H. Neave, P. J. Dobson, and P. K. Larsen, Phys. Rev. B **29**, 814 (1984)
J. Zhang, J. H. Neave, P. J. Dobson, and B. A. Joyce, Appl. Phys. **A 42**, 317 (1987).
- [32] J. H. G. Owen, W. Barvosa-Carter, and J. J. Zinck, Appl. Phys. Lett. **76**, 3070 (2000).
- [33] W. Braun, L. Däweritz, and K. H. Ploog, J. Vac. Sci. Technol. B **16**, 2404 (1998).
- [34] A. Einstein, *Über einen die Erzeugung des Lichts betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*, Ann. Phys., **17**, 132 (1905).

-
- [35] C. N. Berglund and W. E. Spicer, Phys. Rev. **136** A1030 (1964).
- [36] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy*, Springer Verlag, Berlin, 1995.
- [37] J. Hermanson, Solid State Comm. **22**, 9 (1977).
- [38] Seah and Dench, Surf. Interface Anal. **1**, 2 (1979).
- [39] J. W. Cooper, Phys. Rev. **128**, 681 (1962).
- [40] J. J. Yeh and I. Lindau, *At. Data Nucl. Data Tables* **32**, 1 (1985); J. J. Yeh, *Atomic calculation of photoionization cross-sections and asymmetry parameters*, AT&T, New York, 1985.
- [41] C. Kim, P. J. White, Z. -X. Shen, T. Tohyama, Y. Shibata, S. Maekawa, B.O. Wells, Y. J. Kim, R. J. Birgeneau, and M. A. Kastner, Phys. Rev. Lett. **80**, 4245 (1998).
- [42] O. Rader, BESSY Nutzertreffen, Berlin (2000).
- [43] M. Cardona and L. Ley, *Photoemission in Solids I*, Springer-Verlag, Berlin, 1978.
- [44] siehe z.B.: F. Aryasetiawan, L. Hedin, and K. Karlsson, Phys. Rev. Lett. **77**, 2268 (1996).
- [45] M. Randeria, Hong Ding, J.-C. Campuzano, A. Bellman, G. Jennings, T. Yokoya, T. Takahashi, H. Katayama-Yoshida, T. Mochiku, and K. Kadowaki, Phys. Rev. Lett. **74**, 4951 (1995).
- [46] J.-S. Kang, D. W. Hwang, C. G. Olson, S. J. Youn, K.-C. Kang, and B. I. Min, Phys. Rev. B **56**, 10605 (1997).
- [47] K. Maiti, M. C. Malagoli, E. Magnano, and C. Carbone, Phys. Rev. Lett. **86**, 2846 (2001).
- [48] D. Ehm, F. Reinert, G. Nicolay, S. Schmidt, S. Hüfner, R. Claessen, V. Eyert, and C. Geibel, Phys. Rev. B **64**, 235104 (2001).
- [49] T. Wegner, M. Potthoff, and W. Nolting, Phys. Rev. B **61**, 1386 (2000).
- [50] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, edited by J. Chastain and R. C. King, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics, Inc., Minnesota, 1995.
- [51] I. F. Ferguson, *Auger microprobe analysis*, Hilger, Bristol, 1989.
- [52] G. E. McGuire, *Auger electron spectroscopy reference manual*, Plenum Press, New York 1979.
- [53] D. Briggs and M. P. Seah, *Practical surface analysis*, Vol. 1: Auger and x-ray photoelectron spectroscopy, Wiley, Chichester, 1990.

-
- [54] H. Ibach (Editor), *Electron Spectroscopy for Surface Analysis*, Springer Verlag, Berlin, 1977.
- [55] User's manual for the Specs energy analyzer EA10, Specs, Berlin, 1995.
- [56] P. Ruffieux, P. Schwaller, O. Grönig, L. Schlapbach, P. Grönig, Q. C. Herd, D. Funnemann, and J. Westermann, *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 3634 (2000).
- [57] T. Widmer, *Molekularstrahlepitaxie und Charakterisierung von 2D und 3D Hg-Se:Fe Schichtsystemen*, Dissertation, Paderborn, 1995.
- [58] L. Ickert and H. G. Schneider, *Wachstum einkristalliner Schichten*, Springer Verlag, Berlin, 1983.
- [59] J. Y. Tsao, *Materials fundamental of molecular beam epitaxy*, Academic Press, Boston, 1992.
- [60] M. Ohring, *The material science of thin films*, Academic Press, Boston, 1992.
- [61] K. U. Harder, *Molekularstrahlepitaxie und Charakterisierung von polykristallinen und epitaktischen MnBi-Filmen*, Dissertation, Braunschweig, 1998.
- [62] E. Bauer, *Z. Kristallogr.*, **110**, 372 (1958) und
E. Bauer and H. Poppa, *Thin solid films*, **12**, 167 (1972).
- [63] M. Volmer und A. Weber, *Z. Phys. Chem.* **119**, 277 (1926).
- [64] I. N. Stranski und L. Krastanov, *Mainz. Math.-Natur. Klasse*, **146**, 797 (1939).
- [65] J. M. Howe, *Interfaces in materials*, Wiley, New York, 1997.
- [66] J. M. Pan and T. E. Madey, *J. Vac. Technol. A*, **11**, 1667 (1993).
- [67] M. R. Pillai, Seong-Soo Kim, S. T. Ho, and S. A. Barnett, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 1232 (2000).
- [68] A. Borgschulte, *Molekularstrahlepitaxie und Charakterisierung von epitaktischen MnPt₃-Filmen*, Diplomarbeit, Braunschweig, 1998.
- [69] M. Kiy, *Photoemission an ausgewählten ferromagnetischen Materialien*, Diplomarbeit, Braunschweig, 1997.
- [70] Y. Liang, J. B. Rothman, and D. A. Bonnel, *J. Vac. Sci., Technol. A* **12**, 2276 (1994).
- [71] J. Hayoz, J. Schoenes, L. Schlapbach, and P. Aebi, *J. Appl. Phys.* **90**, 3925 (2001).
- [72] D. A. Steigerwald, I. Jacob, W. F. Egelhoff, *Surf. Sci.* **202**, 472 (1988).

-
- [73] W. Platow, U. Bovensiepen, P. Poulopoulos, M. Farle, K. Baberschke, L. Hammer, S. Walter, S. Müller, and K. Heinz Phys. Rev. B **59**, 12641 (1999) und P. Srivastava, F. Wilhelm, A. Ney, M. Farle, H. Wende, N. Haack, G. Ceballos, and K. Baberschke, Phys. Rev. B **58**, 5701 (1998).
- [74] A. Borgschulte, D. Menzel, T. Widmer, H. Bremers, U. Barkow, and J. Schoenes, J. Magn. Magn. Mater. **205**, 151 (1999).
- [75] D. Menzel, *Magnetische Eigenschaften von dünnen MnBi-, Mn_xPt_{1-x} - und Cr_xPt_{1-x} -Filmen für die magneto-optische Datenspeicherung*, Dissertation, Braunschweig, 2001.
- [76] J. W. J. Kerssemakers, S. J. van der Molen, N. J. Koeman, R. Günther, and R. Griessen, Nature **406**, 489 (2000), siehe auch A. Remhof, J. W. J. Kerssemakers, S. J. van der Molen, R. Griessen, and E. S. Kooij, Phys. Rev. B **65**, 054110 (2002) und R. Griessen, Europhys. News **32**, 41 (2001).
- [77] J. Kwo, M. Hong, and S. Nakahara, Appl. Phys. Lett. **49**, 319 (1986).
- [78] A.R. Wildes, R.C.C. Ward, M.R. Wells, B. Hjörvasson, J. Alloys Comp. **242**, 49 (1996).
- [79] A. Remhof, *Hydrogen in Yttrium Films*, Dissertation, Bochum, 1999.
- [80] Bedienungsanleitung zur Turbomolekularpumpe, Pfeiffer Vacuum Technology, Asslar, 1995.
- [81] Unterlagen zur MSE-Anlage MSE-EG-100, CreaTec Fischer, Erligheim, 1997.
- [82] Balzers Aktiengesellschaft, *Aufdampf- und Zerstäubungsmaterialien, Verdampfungsquellen*, Fürstentum Liechtenstein, 1984.
- [83] E. B. Graper, J. Vac. Sci. Technol. A **5**, 2718 (1987).
- [84] Users manual STC 200, Sycon Instruments, NY, 1994.
- [85] P.-L. Lu and S. H. Charap, J. Appl. Phys. **75**, 5768 (1994).
- [86] H. J. Williams, R. C. Sherwood, F. G. Foster, and E. M. Kelley, J. Appl. Phys. **28**, 1181 (1957).
- [87] T. Chen and W. E. Stutius, IEEE Trans. Magn. **10**, 581 (1974).
- [88] R. G. Pirich, D. J. Larson, and G. Busch, IEEE Trans. Mag. **15**, 1754 (1979).
- [89] J. Schoenes, K. U. Harder, D. Menzel, and T. Widmer, J. Mag. Soc. Jpn. suppl. **23**, S1, 95 (1999).
- [90] D. Chen and R. L. Aagard, J. Appl. Phys. **41**, 2530 (1970).

-
- [91] P. Fumagalli, Habilitationsschrift RWTH Aachen, 1996.
 - [92] R. R. Heikes, Phys. Rev. **99**, 446 (1955).
 - [93] K. Egashira and T. Yamada, J. Appl. Phys. **45**, 3643 (1974).
 - [94] G. Q. Di, S. Iwata, S. Tsunashima, S. Uchiyama, IEEE Trans. Magn. Jpn. **6**, 814 (1991).
 - [95] A. Katsui, J. Appl. Phys. **47**, 3609 (1976).
 - [96] T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams 2nd ed.* (ASM International, Materials Park, 1990).
 - [97] A. Borgschulte, Oberseminar im Institut für Halbleiterphysik und Optik, Braunschweig (1999).
 - [98] X. Guo, X. Chen, Z. Altounian, J. O. Stroem-Olsen, Phys. Rev B **46**, 14578 (1992).
 - [99] B. W. Roberts, Phys. Rev. **104**, 607 (1956).
 - [100] X. Guo, X. Chen, Z. Altounian, J. O. Stroem-Olsen, J. Appl. Phys. **73**, 6275 (1993).
 - [101] R. Coehoorn and R. A. de Groot, J. Phys. F: Met. Phys. **15**, 2135 (1985).
 - [102] P. M. Oppeneer, V. N. Antonov, T. Kraft, H. Eschrig, J. Appl. Phys. **80**, 1099 (1996).
 - [103] A. Borgschulte, D. Menzel, M. Broschwitz, M. Rode, U. Barkow, und J. Schoenes, ARUPS study of Mn-Bi surface alloys, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Regensburg, (Verhandl. DPG (VI) **35**, 630 (2000)).
 - [104] U. Deffke, G. Ctistis, J. Paggel und P. Fumagalli, Verhandl. DPG (VI) **37**, 355 (2002).
 - [105] W. K. Unger, E. Wolfgang, H. Harms, and H. Handek, J. Appl. Phys. **43**, 2875 (1975).
 - [106] A. R. Miedema, Z. Metallkde. **69**, 287 (1978).
 - [107] D. Hull and D. J. Bacon, *Introduction to dislocations*, in *International Series on Material Science and technology* **37**, Pergamon Press, Oxford, 1984.
 - [108] Qingqing Fang, Ruiyi Fang, Sheng Zhang, and Daosheng Dai, J. Appl. Phys. **86**, 3878 (1999).
 - [109] K. H. J. Buschow, P. G. van Engen, and R. Jongebreur, J. Magn. Magn. Mater. **38**, 1 (1983).

-
- [110] M. Auwärter und A. Kußmann, Ann. Phys. **7**, 169 (1950).
- [111] H. Brändle, J. Schoenes, F. Hulliger, and W. Reim. Daten veröffentlicht von J. Schoenes in: R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, (Eds.), Material Science and Technology, Vol. 3, S. 147, VCH Weinheim, 1992.
- [112] M. Vergöhl and J. Schoenes, J. Magn. Soc. Jpn. **20**, 141 (1996).
- [113] K. W. Wierman and R. D. Kirby, J. Magn. Magn. Mater. **154**, 12 (1996).
- [114] P. M. Oppeneer, V. N. Antonov, T. Kraft, H. Eschrig, A. N. Yaresko, and A. Y. Perlov, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 5769 (1996).
- [115] M. Kokuryu, T. Kato, S. Iwata, and S. Tsunashima, J. Appl. Phys. **81**, 4779 (1997).
- [116] T. D. Leonhardt, Y. Chen, M. Rao, D. E. Laughlin, D. N. Lambeth, and M. H. Kryder, J. Appl. Phys. **85**, 4307 (1999).
- [117] J. A. C. Bland and B. Heinrich, *Ultrathin Magnetic Structures I*, Springer Verlag Berlin, 1994.
- [118] P. M. Oppeneer, I. Galanski, A. Grechnev, and O. Eriksson, J. Magn. Magn. Mat. **240**, 371 (2002).
- [119] T. Goto, J. Phys. Soc. Japan **43**, 1848 (1977).
- [120] F. Menzinger and A. Paoletti, Phys. Rev. **143**, 365 (1966).
- [121] C. E. Dahmani, M. C. Cadeville, J. M. Sanchez, J. L. Moran-Lopez, Phys. Rev. Lett. **55**, 1208 (1985).
- [122] V. N. Antonov, B. N. Harmon, A. N. Yaresko, Phys. Rev. B **64**, 024402 (2001).
- [123] G. E. Bacon and J. Crangle, Proc. R. Soc. (London) **A272**, 387 (1963).
- [124] Y. Itoh, T. Sakaki, and T. Mizoguchi, Solid State Commun. **15**, 807 (1974).
- [125] A. Kussmann, K. Müller, and E. Raub, Z. Metallk. **59**, 859 (1968).
- [126] J. G. Booth, in *Ferromagnetic Materials*, edited by E. P. Wohlfarth and K. H. J. Buschow, Vol. 4, p. 211, North-Holland, Amsterdam, 1988.
- [127] E. Hering, R. Martin und M. Stohrer, Physik für Ingenieure, Springer Verlag, Berlin, 1988.
- [128] B. E. Warren, *X-ray diffraction*, Addison-Wesley, NY, 1969.
- [129] L. Barbier, S. Goapper, B. Salanon, R. Caudron, A. Loiseau, J. Alvarez, S. Ferrer, and X. Torrelles, Phys. Rev. Lett. **78**, 3003 (1997).
- [130] F. J. Niebur, Diplomarbeit, TU Braunschweig, 1999.

-
- [131] R. L. Schwoebel and E. J. Shipsey, J. Appl. Phys. **37**, 3682 (1966).
- [132] C. Ratsch, M. F. Gyure, R. E. Caffisch, F. Gibou, M. Petersen, M. Kang, J. Garcia and D. D. Vvedensky, Phys. Rev. B **65**, 195403 (2002).
- [133] Landolt-Börnstein, New Series III/26, ed. by H. Mehrer, *Surface diffusion tables*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1990.
- [134] M. Kessler, W. Dieterich, and A. Majhofer, Phys. Rev. B **64**, 125412 (2001).
- [135] J. Ni and C. B. Gu, Surf. Sci. **2**, 499 (2002).
- [136] M. Maret, M. C. Cadeville, R. Poincot, A. Herr, E. Baurepaire, and C. Monier, J. Magn. Magn. Mat. **166**, 45 (1997).
- [137] I. K. Robinson and P. J. Eng, Phys. Rev. B **52**, 9955 (1995).
- [138] J. L. Moran-Lopez and K. H. Bennemann, Phys. Rev. B **15**, 4769 (1977).
- [139] F. Mejia-Lira, K. H. Bennemann, and J. L. Moran-Lopez, Phys. Rev. B **32**, 5925 (1985).
- [140] P. Bödeker, A. Schreyer, and H. Zabel, Phys. Rev. B **59**, 9408 (1999).
- [141] X. Jin, M. Zhang, G. S. Dong, M. XU, Y. Chen, X. Wang, X. G. Zhu, X. L. Shen, Appl. Phys. Lett. **65**, 3078 (1994).
- [142] C. L. Fu and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **35**, 925 (1987).
- [143] K. A. Mills, R. F. Davis, S. D. Kevan, G. Thornton, and D. A. Shirley, Phys. Rev. B **22**, 581 (1980).
- [144] P. M. Oppeneer, V. N. Antonov, T. Kraft, H. Eschrig, A. N. Yaresko, and A. Y. Perlov, Solid State Commun. **94**, 255 (1995).
- [145] K. Iwashita, T. Oguchi, and T. Jo, Phys. Rev. B **54**, 1159 (1996).
- [146] A. Borgschulte, F. J. Niebur, D. Menzel, and J. Schoenes, Phys. Rev. B **62**, 7824 (2000).
- [147] A. Eyers, F. Schäfers, G. Schönhense, H. P. Oepen, K. Hünlich, J. Kirschner, and G. Borstel, Phys. Rev. Lett. **52**, 1559 (1984).
- [148] A. Hasegawa, J. Phys. Soc. Jap., **54**, 1477 (1985)
- [149] H. Sato, A. Arrot, and R. Kikuchi, J. Phys. Chem. Solids **10**, 19 (1959).
- [150] H. Maruyama, F. Matsuoka, K. Kobayashi, H. Yamazaki, J. Magn. Magn. Mat. **140**, 43 (1995).
- [151] S. Imada, T. Muro, T. Shishidou, S. Suga, H. Maruyama, K. Kobayashi, H. Yamazaki, and T. Kanomata, Phys. Rev. B **59**, 8752 (1999).

-
- [152] A. J. Liddiard, M. D. Crapper, P. K. Hucknall, M. Petty, P. A. Skull, N. D. Telling, R. B. Patel, *Surf. Sci.* **331**, 794 (1994).
- [153] P. M. Oppeneer, private Kommunikation (2002).
- [154] H. Ebert, A. Vernes, and J. Banhart, *Solid State Commun.* **104**, 243 (1997).
- [155] K. Sugihara, H. Ito, T. Kato, S. Iwata, Tsunashima, J. Magn. Mag. Soc. Jpn. **25 S1**, 141 (2001).
- [156] H. Kiersey, M. Rode, A. Jacob, A. Borgschulte, and J. Schoenes, *Phys. Rev. B* **63**, 134109 (2001), siehe auch:
H. Kiersey, *Ramaneffekt und Struktur von dünnen epitaktischen YH_x -Schichten*, Dissertation TU Braunschweig, 2001.
- [157] M. Rode, A. Borgschulte, A. Jacob, C. Stellmach, U. Barkow, and J. Schoenes, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 235502 (2001), siehe auch:
M. Rode, *Die optischen Eigenschaften von YH_3 im Bereich der Phononenabsorption*, Dissertation TU Braunschweig, 2003.
- [158] J. N. Huiberts, J. H. Rector, R. J. Wijngaarden, S. Jetten, D. de Groot, B. Dam, N. J. Koeman, R. Griessen, B. Hjörvarsson, S. Olafson, and Y. S. Cho, *J. Alloys Compd.* **239**, 158 (1996).
- [159] P. van der Sluis *et al.*, Philips Research Laboratories, Eindhoven, The Netherlands, Beiträge u. a. in *Switchable metal-hydride films*, Annual Progress Report, Amsterdam (1999), URL: <http://www.natlab.research.philips.com>.
- [160] R. Kirchheim, *Diffusion of Hydrogen in Metals*, 4th TMR meeting, Texel, The Netherlands (1999).
- [161] P. Vajda, *Hydrogen in Rare Earth metals, including RH_{2+x} phases*; in Gschneidner and Eyring (eds.): *Handbook on the physics and chemistry of Rare Earths*, Bd. 20, Kap. 137, Elsevier, Amsterdam (1995).
- [162] R. Griessen, persönliche Mitteilungen (2000).
- [163] A. Remhof, G. Song, Ch. Sutter, A. Schreyer, R. Siebrecht, H. Zabel, F. Gütt-hoff, and J. Windgasse, *Phys. Rev. B* **59**, 6689 (1999).
- [164] E. S. Kooij, A. T. M. van Gogh, D. H. Nagengast, N. J. Koeman, and R. Griessen, *Phys. Rev. B* **62**, 10088 (2000).
- [165] T. J. Udovic, Q. Huang, and J. J. Rush, *J. Phys. Chem. Solids* **57**, 423 (1995).
- [166] A. T. M. van Gogh, D. G. Nagengast, E. S. Kooij, N. J. Koeman, J. H. Rector, R. Griessen, C. F. J. Flipse, and R. Smeets, *Phys. Rev. B* **63**, 195105 (2001).
- [167] M. Kremers, N. J. Koeman, R. Griessen, P. H. L. Notten, R. Toolboom, P. Kelly, and P. A. Duine, *Phys. Rev. B* **57**, 4943 (1998).

-
- [168] P. J. Kelly, J. P. Dekker, and R. Stumpf, Phys. Rev. Lett. **78**, 1315 (1997).
- [169] S. J. van der Molen, M. S. Welling, and R. Griessen, Phys. Rev. Lett. **85**, 3882 (2000).
- [170] K. K. Ng, F. C. Zhang, V. I. Anisimov, and T. M. Rice, Phys. Rev. B **59**, 5398 (1999).
- [171] R. Eder, H. F. Pen, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **56**, 10115 (1997).
- [172] T. Miyake, F. Aryasetiawan, H. Kino, and K. Terakura, Phys. Rev. B **61**, 16491 (2000).
- [173] P. van Gelderen, P. A. Bobbert, P. J. Kelly, and G. Brocks, Phys. Rev. Lett. **85**, 2989 (2000).
- [174] A. T. M. van Gogh, E. S. Kooij, and R. Griessen, Phys. Rev. Lett. **83**, 4614 (1999).
- [175] A. Miniotas, B. Hjörvasson, L. Douysset, and P. Nostell, Appl. Phys. Lett. **76**, 2056 (2000).
- [176] D.G. Nagengast, J. Kerssemakers, A.T.M. van Gogh, B. Dam, and R. Griessen, Appl. Phys. Lett. **75**, 1724 (1999).
- [177] J. W. Matthews and A. E. Blakeslee, J. Cryst. Growth **27**, 118 (1974).
- [178] A. Jacob, A. Borgschulte, J. Schoenes, Thin Solid Films **414**, 39 (2002).
- [179] H. J. Osten and J. Klatt, Appl. Phys. Lett. **65**, 630 (1994).
- [180] E. J. Rapperport and C. S. Hartely, Trans. AIME, **215**, 1071 (1959).
- [181] B. J. Kooji, E. Zoestbergen, J. Th. M. De Hosson, J. W. J. Kerssemakers, B. Dam, and R. C. C. Ward, J. Appl. Phys. **91**, 1901 (2002).
- [182] A. Sakai and T. Tatsumi, Appl. Phys. Lett. **64**, 52 (1994).
- [183] W. Mönch, *Semiconductor surfaces and interfaces*, Springer Verlag, Berlin, 1995.
- [184] L.N. Pauling, *The nature of the chemical bond*, Cornell Univ., Ithaca, NY, 1939.
- [185] N. B. Hanney and C. P. Smith, J. Am. Chem. Soc. **68**, 171 (1946).
- [186] S. D. Barrett and R. G. Jordan, Z. Phys. B **66**, 375 (1987).
- [187] J. Hayoz, *From heteroepitaxial metal on metal growth to hydrogen induced metal-insulator transitions in single-crystalline rare-earth hydride films*, Thesis, University Fribourg, Suisse, 1999.

-
- [188] J. Hayoz, S. Sarbach, Th. Pillo, E. Boschung, D. Naumovic, P. Aebi, and L. Schlapbach, Phys. Rev. B **58**, R4270 (1998).
- [189] D. Rieger, F. J. Himpsel, U. O. Karlsson, F. R. McFeely, J. F. Morar, and J. A. Yarmoff, Phys. Rev. B **34**, 7295 (1986).
- [190] T. W. Haas, J. T. Grant, and G. J. Dooley, Phys. Rev. B **1**, 1449 (1970).
- [191] G. W. Rubloff, Phys. Rev. B **5**, 662 (1972).
- [192] Fa. Korth GmbH, <http://www.korth.de/material/>, Transmissionsbereiche an Substraten ermittelt.
- [193] Y.-N. Xu, Z. Gu, W. Y. Ching, Phys. Rev. B **56**, 14993 (1997).
- [194] S. Weber, *MBE-Wachstum und Charakterisierung epitaktischer Europiumfilme*, Diplomarbeit, TU Braunschweig, 2002.
- [195] K. Hauffe, *Oxidation of metals*, Plenum Press, New York, 1965.
- [196] H. Zabel, *Oxide formation on epitaxial metal films*, 6th TMR meeting, Arnhem, The Netherlands (2000).
- [197] A. K. Burnham and G. T. Jameson, J. Vac. Sci. Technol. **A 5**, 1713 (1987).
- [198] R. Daane, *The Rare Earths*, Wiley, New York, 1959.
- [199] T. C. McGuire and M. Shafer, J. Appl. Phys. **35**, 984 (1964).
- [200] Batlogg *et al.*, Phys. Rev. B **12**, 3940 (1975).
- [201] J. K. Lang, Y. Baer, and P. A. Cox, J. Phys. F, **11**, 121 (1981).
- [202] S. J. van der Molen, J. W. J. Kerssemakers, J. H. Rector, N. J. Koeman, B. Dam, and R. Griessen, J. Appl. Phys. **86**, 6107 (1999).
- [203] J. J. Araiza, M. Cardenas, C. Falcony, V. H. Menezd-Garcia, M. Lopez, and G. Contreras-Puente, J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 3305 (1998).
- [204] R. I. Masel, *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*, Wiley, New York, 1996.
- [205] A. Borgschulte, M. Rode, A. Jacob, and J. Schoenes, J. Appl. Phys. **90**, 1147 (2001).
- [206] W. Schneider, S. L. Molodtsov, M. Richter, Th. Ganz, P. Engelmann, and C. Laubschat, Phys. Rev. B **57**, 14930 (1998); siehe auch A. R. Miedema, P. F. de Chatel, and P. R. de Boer, Physica (Utrecht) **100 B**, 1 (1980).
- [207] Ihsan Barin, *Thermochemical data of pure substances*, VCH Weinheim, 1989.
- [208] J. Friedel, P. Lenglard, and G. Leman, J. Phys. Chem. Solids **25**, 781 (1964).

-
- [209] N. Cabrera and N. F. Mott, Rep. Prog. Phys. **12**, 163 (1949).
- [210] R. Hofmann, W. A. Henle, H. Öfner, M. G. Ramsey, F. P. Netzer, W. Braun, and K. Horn Phys. Rev. B **47**, 10407 (1993)
W. A. Henle, M. G. Ramsey, F. P. Netzer, and K. Horn Appl. Phys. Lett. **58**, 1605 (1991).
- [211] L. Duo, M. Finazzi, and L. Braicovich, Phys. Rev. B **48**, 10728 (1993).
- [212] C. Laubschat, G. Kaindl, W.D. Schneider, B. Reihl, and N. Mrtensson, Phys. Rev. B **33**, 6675 (1986).
- [213] S. Wieling, S. L. Molodtsov, C. Laubschat, and G. Behr Phys. Rev. B **65**, 075415 (2002).
- [214] N. Grandjean, J. Massies, C. Delarmarre, L. P. Wang, A. Dubon, and J. Y. Laval, Appl. Phys. Lett. **63**, 66 (1993).
- [215] P. G. Steeneken, L. H. Tjeng, I. Elfimov, G. A. Sawatzky, G. Ghiringhelli, N. B. Brookes, and D. J. Huang, Phys. Rev. Lett. **88**, 047201 (2002).
- [216] A. T. M. van Gogh, S. J. van der Molen, J. W. J. Kerssemakers, N. J. Koeman, and R. Griessen, Appl. Phys. Lett. **77**, 815 (2000).
- [217] L. Schlapbach: *Surface properties and activation*, in: *hydrogen in intermetallic compounds II*, ed. by L. Schlapbach, Springer Verlag, Berlin, 1992.

DANKSAGUNG

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Halbleiterphysik und Optik unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Joachim Schoenes. Ihm danke ich besonders für die Anregungen zu dieser Arbeit, den hervorragenden Arbeitsbedingungen und für sein förderndes Interesse während ihrer Durchführung.

Herrn Prof. Hartmut Zabel danke ich herzlich für sein wohlwollendes Interesse und die Übernahme des Koreferats.

Meinen Mitstreitern Martin Broschwitz und Martin Rode danke ich für die gute Zusammenarbeit, insbesondere bei Durchführung der für das Institut bedeutenden optischen und magneto-optischen Messungen und für die Aufrechterhaltung der Moral im *ground floor*. Ferner möchte ich Herrn Dr. Dirk Menzel für die fruchtbare Kooperation auf einem doch sehr steinigem (inseligem?) Acker danken. Noch immer bleiben seine Magnetisierungsmessungen das Prüfkriterium für 'gute' magnetische Schichten. Ob diese dann auch noch Ramanaktiv sind, überprüften Dr. Holger Kierey und Anamaria Carsteanu. Ich hoffe, dass unsere Zusammenarbeit ihnen ebenso viel Spass gemacht hat wie mir.

Weiterhin danke ich den MBElern Franz-Josef Niebur, Damian Zur, Stefan Weber und Helge Schröter, die es mit mir geschafft haben, besonders viel 'nichts' zu erzeugen. Ihnen sei neben den kräftezehrenden Messkampagnen am BESSY auch für die angenehme Arbeitsatmosphäre im Reinraum gedankt. An dieser Stelle sei auch herzlich dem Chef der MBE Thilo Lampe gedankt. Neben der Lehre wichtiger Lebensweisheiten löste er alle technischen Probleme prompt und war darüberhinaus das Bindeglied zur Werkstatt. Ihm, aber auch besonders Nadine Kristen, danke ich für die nette und harmonische Zusammenarbeit.

Den Dres. Ulrich Barkow und Klaus Dettmer danke ich für ihre väterlichen Ratschläge und den wichtigen Rückhalt im Institut. Die Truppe des Bürgermeisters sorgte schließlich auch am BESSY für eine gute Stimmung. Dafür, aber auch für ihren unermüdlichen Einsatz danke ich beiden herzlich.

Frau Katharina Schnettler danke ich besonders für die unkomplizierte und kompetente Hilfe bei organisatorischen und bürokratischen Problemen.

Der Werkstatt, Herrn Jürgen Manthey, Herrn Lutz Nowacki, Herrn Lutz Nagatz, Herrn Andreas Dudler und vor allem Frau Kerstin Rach bin ich für die schnelle und effiziente Bearbeitung von mechanischen und elektronischen Problemfällen zu Dank verpflichtet.

Herrn Dr. Oliver Rader und dem gesamten BESSY-Team danke ich für ihre Unterstützung während der Messzeiten am BESSY. Herrn Dr. Heiko Bremers danke ich für die Durchführung von Röntgenmessungen auch an unkonventionellen Proben. Frau Lorena Bizdoaca danke ich für die AFM-Messungen. Herrn Dr. Peter M. Oppeneer, Herrn Prof. Ronald Griessen und Frau Prof. Gertrud Zwicknagl danke ich herzlich für ihre Diskussionsbereitschaft. Ferner danke ich Frau Sandra Götze und Herrn Dr. Dieter Kolberg für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Die alten Römer hatten für alles und jedes einen speziellen Gott. Da es aber trotzdem möglich sein konnte, einen übersehen zu haben, pflegten sie speziell eine Kultstätte für den 'vergessenen' Gott anzulegen. So möchte ich hiermit auch denjenigen danken, die ich in dieser Danksagung ungerechterweise nicht erwähnt habe.

LISTE WISSENSCHAFTLICHER VERÖFFENTLICHUNGEN

Veröffentlichungen in referierten Zeitschriften

1. E. Uhde, A. Borgschulte, and T. Salthammer, *Characterization of the Field and Laboratory Emission Cell (FLEC): flow field and air velocities*, Atmospheric Environment **32**, 773 (1998)
2. E. Uhde and A. Borgschulte, *Thermal desorption GC/FID analysis of aliphatic aldehydes in indoor air*, Indoor Air 99, Proceedings **4**, 394 (1999)
3. A. Borgschulte, D. Menzel, K. U. Harder, T. Widmer, J. Schoenes, *Strain related effects of epitaxial Mn_xPt_{1-x} thin films*, J. Magn. Soc. Jpn. **23** S1, 27 (1999)
4. A. Borgschulte, D. Menzel, H. Bremers, T. Widmer, J. Schoenes, *Epitaxial growth and magnetic properties of Mn_xPt_{1-x} thin films on (001)- $SrTiO_3$ substrates*, J. Magn. Magn. Mat., **151-160**, 205 (1999)
5. A. Borgschulte, F. J. Niebur, D. Menzel, J. Schoenes, *Angle-resolved ultraviolet photoemission investigation on the ferromagnetic $MnPt_3$* , Phys. Rev. B **62**, 7824 (2000)
6. H. Kiersey, M. Rode, A. Jacob, A. Borgschulte, J. Schoenes, *Raman effect and structure of YH_3 and YD_3 thin epitaxial films*, Phys. Rev. B **63**, 134109 (2001)
7. D. Menzel, A. Borgschulte, M. Broschwitz, A.-M. Carsteanu, and J. Schoenes, *Magnetism and Magneto-Optics of $MnBi$ Nano-Particles*, J. Magn. Soc. Jpn. **25** S1, 263 (2001)
8. A. Borgschulte, M. Rode, A. Jacob, J. Schoenes, *Alloy formation of Y with Pd investigated by photoemission and electron diffraction*, J. Appl. Phys. **90**, 1147 (2001)
9. M. Rode, A. Borgschulte, A. Jacob, C. Stellmach, U. Barkow, J. Schoenes, *Evidence for ionic bonding in $YH_{3-\delta}$* , Phys. Rev. Lett. **87**, 235502 (2001)
10. A. Jacob, A. Borgschulte, J. Schoenes, *Epitaxial yttrium growth mode on $BaF_2(111)$ and $CaF_2(111)$* , Thin Solid Films **414**, 39 (2002)

11. A. Borgschulte, D. Zur, D. Menzel, J. Schoenes, P.M. Oppeneer, *Effects of the stoichiometry and chemical order on the electronic structure and magnetic properties of Cr–Pt alloys probed by angular resolved photoemission*, akzeptiert von Phys. Rev. B **66**, 144421 (2002)

Ausgewählte Vorträge / Posterpräsentationen

- E. Uhde, A. Borgschulte, and T. Salthammer, *Characterization of the Field and Laboratory Emission Cell (FLEC): impact of air velocities on VOC emission rates*, Healthy Buildings / 1AQ, Washington D.C., 1997
- A. Borgschulte, D. Menzel, K. U. Harder, T. Widmer, J. Schoenes, *Strain related effects of epitaxial Mn_xPt_{1-x} thin films*, Magneto-optical Recording International Symposium, Monterey, CA, 1999
- A. Borgschulte, D. Menzel, F. J. Niebur, J. Schoenes, *Crystalline and electronic structure of (001) and (111) surfaces of T_xPt_{1-x} alloys ($T = Mn, Cr$)*, 18th General Conference of the Condensed Matter Division of the European Physical Society, Montreux (CH), 2000
- A. Borgschulte, D. Menzel, M. Broschwitz, M. Rode, U. Barkow, and J. Schoenes, ARUPS study of Mn-Bi surface alloys, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Regensburg, 2000
- A. Borgschulte, M. Rode, A. Jacob, J. Schoenes, *Alloy formation of Y with Pd investigated by photoemission and electron diffraction experiments*, 6th TMR workshop on 'Switchable Metal-Hydride Films', Ellecom, The Netherlands, 2000
- A. Borgschulte, D. Zur, D. Menzel, K. Dettmer, A.-M. Carsteanu und J. Schoenes, *Bestimmung der Oberflächenordnung von epitaktischen $CrPt_3$ -Filmen*, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Hamburg, 2001
- A. Borgschulte, *Spinintegrierte Photoemission - Erfolge und Versagen an den Beispielen $CrPt_3$, $MnPt_3$ und $MnBi$* , Vortragsreihe im Gruppenseminar des Instituts für Experimentalphysik, FU Berlin, 2001
- A. Borgschulte, A. Jacob, J. Schoenes, *Growth of Y and Bi on CaF_2 and BaF_2 - model systems for the growth of metals on ionic crystals*, 8th TMR workshop on 'Switchable Metal-Hydride Films', Fludir, Island, 2001
- A. Borgschulte, S. Weber, L. Bizdoaca und J. Schoenes, *Yttrium on CaF_2 and BaF_2 - model systems for the growth of metals on ionic crystals*, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Regensburg, 2002
- A. Borgschulte, S. Weber, D. Zur, J. Schoenes, *Oxide formation of epitaxial Europium films*, 9th TMR workshop on 'Switchable Metal-Hydride Films', Mallorca, Spain, 2002